

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
CONSTRUÇÃO CIVIL - PPGECC

**CARLOS GUSTAVO NASTARI MARCONDES**

**ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM CONCRETOS DE  
CIMENTO PORTLAND – ABSORÇÃO, PERMEABILIDADE,  
PENETRAÇÃO DE CLORETOS E PROPRIEDADES MECÂNICAS**

**CURITIBA**

**2012**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
CONSTRUÇÃO CIVIL - PPGECC

**CARLOS GUSTAVO NASTARI MARCONDES**

**ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM CONCRETOS DE  
CIMENTO PORTLAND – ABSORÇÃO, PERMEABILIDADE,  
PENETRAÇÃO DE CLORETOS E PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de  
Pós Graduação em Engenharia da  
Construção Civil da Universidade  
Federal do Paraná para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia de  
Construção Civil com Área de  
Concentração em Materiais e Estruturas.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique  
Farias de Medeiros

**CURITIBA**

**2012**

**Marcondes, C. G. N**

Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas./ Carlos Gustavo Nastari Marcondes – Curitiba, 2012.

143 p.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros .

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil - PPGECC, área de concentração: Materiais e Estruturas, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná - UFPR.

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

CARLOS GUSTAVO NASTARI MARCONDES

### **ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND – MIGRAÇÃO DE CLORETOS, PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS**

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil - PPGECC, área de concentração em Materiais e Estruturas, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná - UFPR, pela seguinte banca examinadora:

#### **BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros  
Universidade Federal do Paraná  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Paulo Roberto do Lago Helene  
Universidade de São Paulo  
(Examinador)

---

Prof. Dr. José Marques Filho  
Universidade Federal do Paraná  
(Examinador)

Curitiba, 24 de abril de 2012.

## DEDICATÓRIA.

*À pessoa mais especial deste mundo,  
Gisele Nogarolli Marcondes, por todo  
amor, carinho, compreensão e incentivo,  
pelos momentos de angústias e  
preocupações causados por mim, pelas  
minhas ausências durante a realização  
deste trabalho, e, a meus filhos Vinícius  
e Fernando pela oportunidade de  
experimentar a mais pura forma de amor  
revelando-me a certeza de que todos os  
dias, ao lado deles, serão maravilhosos,*

*Dedico-lhes essa conquista com  
gratidão e amor.*

## AGRADECIMENTOS

A meus pais Luiz Francisco Teixeira Marcondes e Zilda Beatriz Nastari Marcondes, exemplos de dedicação e amor fornecidos ao longo desses anos e por sempre estarem ao meu lado ajudando nas decisões tomadas na vida e por me darem as condições necessárias para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus irmãos André e Bernardo, pelos conselhos e incentivos em todos os momentos da vida e principalmente pelos apoios nas realizações dos meus sonhos.

Aos sogrão e sogrinha, Gilberto Nogarolli e Irene Nowacki Nogarolli, pelo apoio completo e irrestrito durante todo o curso de mestrado e em todos os anos desde que nos conhecemos.

Ao professor Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros, que além de professor e orientador tornou-se grande amigo. Pelo apoio, orientação e compreensão recebidos durante o período do mestrado e por sempre estar presente com tranquilidade, guiando o objetivo a ser alcançado e pela infinita paciência com minhas diversas atividades profissionais e contratempos ocorridos durante a pesquisa.

Ao amigo Henrik Monssen, cujo laço criado na infância transcende as barreiras da distância, pelo incentivo, carinho e ajuda com a aquisição dos NTCs.

Ao engenheiro Eduardo Pereira, grande amigo e companheiro durante todo o mestrado, que ajudou em diversas etapas deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Ana Paula Borowsky de Borba, Guilherme Calixto, Edson Suares da Cunha Junior e Laura Regina Franczak, pela grande ajuda na realização de ensaios e sugestões de melhorias deste trabalho.

Aos engenheiros Denis Weidmann, Roberto Thomas e Marcus Vinícius e a toda a “família” da RheoSet pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho e por cederem gentilmente o aditivo utilizado nesta pesquisa.

À Cia. de Cimento Itambé e sua equipe técnica-comercial, pela doação do cimento e fornecimento de dados para a realização deste trabalho.

À equipe de laboratoristas da PUC: Cristiano F. de Jesus, João Carmito A. de Oliveira, Paulo S. Redis, Leonardo Batistella e Jason Sanders pelo auxílio na confecção do concreto, moldagens, rompimento dos corpos de prova e análise microscópica.

À toda equipe do LACTEC-UFPR, em especial ao Eng. Marcel Luiz Escobedo por toda ajuda na realização de ensaios e auxílio em etapas cruciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos queridos cunhados Cláudia e José Faria, Patrícia e Ricardo Nogarolli, e Vanessa Marcondes pelos conselhos, incentivos, desabafos e afeto.

A todos os amigos, em especial: Nicole, Viviane, Amilcar e Rose, por compreenderem minha ausência nas festas e encontros, em função do tempo requerido pelo mestrado.

À PUC-PR por ceder as instalações e parte dos equipamentos utilizados na realização desta pesquisa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas de carbono que, após sintetizadas, obtêm forma de cilindros em escala nanométricas. Os benefícios da adição destes materiais ao concreto ainda estão sob estudo e em todo o mundo existem pesquisas que evidenciam melhorias na resistência à compressão, à tração e porosidade em argamassas e pastas produzidas com NTCs. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o comportamento do concreto produzido com a mistura física de nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizando-se três diferentes tipos de dispersão. Em um dos casos, foi utilizada a energia ultra-sônica em conjunto com aditivo para concreto a base de policarboxilato, e a eficiência desta dispersão foi analisada por meio do método de análise hierárquica, demonstrando que a ferramenta constitui-se em uma alternativa para avaliação da dispersão dos NTCs em meio aquoso. O teor de NTC adotado foi de 0,30% em relação a massa do cimento. Os ensaios realizados compreendem a medida da consistência pelo tronco de cone, resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, permeabilidade à água, absorção por imersão, por capilaridade e pelo método da pipeta. Também foi avaliada a susceptibilidade dos concretos frente à migração de íons cloretos usando o método preconizado pela ASTM C 1202/2005. Os resultados indicaram melhorias em algumas das propriedades analisadas, tais como resistência à compressão, tração por compressão diametral, absorção por imersão e permeabilidade. Além disso, ficaram evidentes os efeitos de elevação da consistência do concreto provocada pela presença dos NTCs e a importância da dispersão dos NTCs em solução antes de sua adição à mistura de concreto.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, concreto de cimento Portland, migração de íons cloretos, permeabilidade, nanotecnologia.



## ABSTRACT

The carbon nanotubes (CNTs) are carbon structures which after being synthesized obtain a cylindrical format in a nanometer-scale. The benefits of adding carbon nanotubes to the concrete are still under study and there are researches worldwide showing improvements in compressive strength, tensile strength and porosity in mortars and pastes produced with CNTs. In this context, the objective of this paper is evaluate the behavior of concrete produced with the physical mixture of multiple walls carbon nanotubes using three different dispersion methods. In one of the methods, the ultrasonic energy was used in combination with polycarboxylate additive for concrete, and the efficiency of this dispersion was evaluated by hierarchical method analysis, showing that this tool is an alternative for the dispersion evaluation. The NTC content of 0,30% of cement's weight had been set during the studies. The experimental matrix considered consistency by slump test, compressive strength, split tensile strength, water permeability, immersion water absorption, capillarity absorption and by pipette absorption test. It was also evaluated the effect in concrete of chloride ions migration, according to ASTM C 1202/2005. The results showed improvements in some of the evaluated properties such as compressive strength, tensile strength, immersion absorption and permeability. Moreover, the effects were visible elevation of the concrete consistency caused by the presence of NTC and the importance of the dispersion of CNTs before adding it to the concrete mix solution.

Keywords: carbon nanotubes, Portland cement concrete, the migration of chloride ions, permeability, nanotechnology.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xv
1     INTRODUÇÃO .....	8
1.1 <b>Objetivo</b> .....	<b>9</b>
1.2 <b>Justificativa</b> .....	<b>10</b>
1.3 <b>Estrutura da dissertação</b> .....	<b>16</b>
2     ADIÇÃO DE NANOMATERIAIS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND .....	18
3     NANOTUBOS DE CARBONO .....	23
3.1 <b>Características dos NTCs</b> .....	<b>25</b>
3.2 <b>Métodos de síntese de NTC</b> .....	<b>28</b>
3.3 <b>Dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias</b> .....	<b>31</b>
3.4 <b>Cuidados na manipulação de nanomateriais</b> .....	<b>33</b>
4     CORROSÃO DE ARMADURAS.....	35
4.1 <b>Ação dos íons cloretos (Cl<sup>-</sup>)</b> .....	<b>36</b>
4.2 <b>Porosidade na pasta cimentícia</b> .....	<b>38</b>
5     PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	44
5.1 <b>Delimitações da pesquisa</b> .....	<b>44</b>
5.2 <b>Materiais empregados</b> .....	<b>46</b>
5.2.1   Cimento .....	46
5.2.2   Agregado miúdo .....	47
5.2.3   Agregado Graúdo .....	48
5.2.4   Nanotubos de carbono .....	50
5.2.5   Aditivo Super plastificante .....	51
5.3 <b>Moldagens, proporcionamentos de materiais e forma de mistura</b> ..	<b>52</b>

5.3.1	Preparo dos concretos .....	54
5.3.2	Preparo da solução para o traço CD .....	58
<b>5.4</b>	<b>Métodos de ensaios no estado endurecido .....</b>	<b>59</b>
5.4.1	Ensaio de resistência à compressão.....	60
5.4.2	Ensaio de resistência à tração por compressão diametral .....	63
5.4.3	Ensaio de permeabilidade á água.....	65
5.4.4	Ensaio de migração de cloretos pela ASTM C 1202/2005 .....	69
5.4.5	Ensaio de absorção de água por capilaridade. ....	72
5.4.6	Ensaio de absorção de água por imersão.....	75
5.4.7	Ensaio de absorção de água pelo método da pipeta .....	76
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>78</b>
<b>6.1</b>	<b>Estudo quanto a dispersão.....</b>	<b>78</b>
6.1.1	Descrição do experimento de dispersão .....	79
6.1.2	Aplicação da análise hierárquica para interpretação dos resultados ..	85
<b>6.2</b>	<b>Influência na consistência.....</b>	<b>93</b>
<b>6.3</b>	<b>Resistência à compressão .....</b>	<b>95</b>
<b>6.4</b>	<b>Resistência à tração por compressão diametral .....</b>	<b>98</b>
<b>6.5</b>	<b>Permeabilidade à água.....</b>	<b>102</b>
<b>6.6</b>	<b>Migração de cloretos pelo método ASTM C 1202/2005.....</b>	<b>104</b>
<b>6.7</b>	<b>Absorção de água por capilaridade.....</b>	<b>109</b>
<b>6.8</b>	<b>Absorção de água por imersão .....</b>	<b>110</b>
<b>6.9</b>	<b>Absorção de água pelo método da pipeta.....</b>	<b>111</b>
<b>6.10</b>	<b>Estudo de correlação entre ensaio de resistência à compressão com ensaios de absorção .....</b>	<b>112</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>116</b>
<b>7.1</b>	<b>Transferência de conhecimento ao meio técnico.....</b>	<b>116</b>

<b>7.2</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>118</b>
<b>7.3</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>120</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>121</b>

# LISTA DE TABELAS FIGURAS

FIGURA 1: PERCENTUAL DOS TIPOS DE TRATAMENTO ADOTADO NAS PISCINAS COMERCIAIS DE CURITIBA (PAIM <i>ET AL.</i> , 2012) .....	12
FIGURA 2: TAMANHO DE PARTÍCULAS E SUPERFÍCIE ESPECÍFICAS RELACIONADAS COM O CONCRETO.[SOBOLEV E GUTIÉRREZ (2005) ADAPTADO POR SANCHEZ E SOBOLEV (2010)]. .....	18
FIGURA 3: MICRO FISSURA NA PASTA DE CIMENTO COM A PRESENÇA DOS NTCs AGINDO COMO PONTES DE ADERÊNCIA FONTE: MAKAR <i>ET AL.</i> (2005). .....	22
FIGURA 4: ESTRUTURAS DE NANO TUBOS DE CARBONO (BIROPO B., 2005). .....	23
FIGURA 5: FORMAÇÃO DE NANO TUBOS DE CARBONO. (A) FOLHA DE GRAFENO; (B) E (C) FOLHA DE GRAFENO SE ENROLANDO; (D) NANO TUBO FORMADO (COUTO, 2006). .....	26
FIGURA 6: ENROLAMENTO DE UMA FOLHA DE GRAFENO (PREM, 2008). .....	26
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE NTCs: (A) NANO TUBO DE PAREDE SIMPLES (B) NANO TUBO DE PAREDES MÚLTIPLAS – FONTE: ZARBIN (2007). .....	27
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA SÍNTESE DE NTC POR DESCARGA POR ARCO [JOURNET E BERNIER (1998) <i>APUD</i> FERREIRA (2003)]. .....	28
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM REATOR CVD [ANDREWS <i>ET AL.</i> (1999) <i>APUD</i> FERREIRA (2003)]. .....	29
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL DE ABLAÇÃO POR LASER [YAKOBSON (1997) <i>APUD</i> SHIBATA (2011)]. .....	30
FIGURA 11: PILHA DE CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO (MARCONDES, A PARTIR DE FORTES E ANDRADE, 2001). .....	37
FIGURA 12: DIMENSÕES DOS SÓLIDOS E VAZIOS DA PASTA ENDURECIDA, MOSTRADOS EM ESCALA LOGARÍTMICA (MEHTA & MONTEIRO, 2008). .....	40
FIGURA 13: HIDRATAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO (FONTE: OLIVIER, 1981 <i>APUD</i> PAULON, 2002): (A) FASE INICIAL. (B) SEMANAS APÓS O INÍCIO .....	41
FIGURA 14: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA MATRIZ COM FORMAÇÃO DE CRISTAIS ACICULARES DE ETRINGITA: (PAULON, 2002). .....	42
FIGURA 15: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE PORO PREENCHIDO COM CRISTAL HEXAGONAL DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (PAULON, 2002). .....	42
FIGURA 16: VARIÁVEIS INDEPENDENTES DA PESQUISA. ....	45
FIGURA 17: IMAGEM PRODUZIDA A PARTIR DO MEV DOS NANO TUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PRODUZIDOS PELA NANOCYL SA (NANOCYL SA). .....	50
FIGURA 18: HASTE UTILIZADA PARA A MISTURA DOS NTCs AO PÓ DE CIMENTO. ....	57
FIGURA 19: A) DETALHE DA DOSAGEM DO ADITIVO E B) NTC EM PÓ .....	58

FIGURA 20: ULTRA SOM UTILIZADO NA PESQUISA. ....	59
FIGURA 21: RETÍFICA PARA PREPARAÇÃO DE TOPO DOS CORPOS DE PROVA.....	61
FIGURA 22: PRENSA UTILIZADA NOS ENSAIOS. ....	62
FIGURA 23: PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA NA RETÍFICA. ....	62
FIGURA 24: CORPO DE PROVA RETIFICADO. ....	63
FIGURA 25: REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	63
FIGURA 26: RUPTURA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL.....	64
FIGURA 27: PERMEÂMETRO DO LAME-LACTEC. ....	67
FIGURA 28: A) PREPARAÇÃO DA CAMPÂNULA, B) INSERÇÃO CORPO DE PROVA NA CAMPÂNULA, C) INSERÇÃO DA MANTA DE ALGODÃO. ....	68
FIGURA 29: A) COLOCAÇÃO DO CASCALHO SOBRE A MANTA, B) COLOCAÇÃO DE BRITA SOBRE CAMADA DE CASCALHO, C) CAMADAS PRONTAS PARA O ENSAIO. ....	68
FIGURA 30: A) EQUIPAMENTO MONTADO PARA REALIZAÇÃO DO ENSAIO, B) DETALHE DO TUBO DE LEITURA, C) DETALHE DO MEDIDOR DE PRESSÃO.....	69
FIGURA 31: ESQUEMA DA CÉLULA DE MIGRAÇÃO EMPREGADA (MEDEIROS, 2008). ....	70
FIGURA 32: A) MONTAGEM DAS CÉLULAS DE MIGRAÇÃO, B) DETALHE DA CÉLULA. ....	70
FIGURA 33: ENSAIO DE MIGRAÇÃO EM EXECUÇÃO.....	71
FIGURA 34: CURVA ILUSTRATIVA DA VARIAÇÃO DA CORRENTE AO LONGO DO TEMPO (MEDEIROS, 2008). .....	71
FIGURA 35: A) ASPERSÃO DA SOLUÇÃO; B) COMPARAÇÃO ENTRE OS CORPOS DE PROVA; C) MEDIDA DA PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE CLORETOS. ....	72
FIGURA 36: A) ESTUFA PARA SECAGEM; B) APARATO DE SUCÇÃO CAPILAR DE ÁGUA; C) PREPARO DO CORPO DE PROVA COM SILICONE; D) CORPOS DE PROVA SENDO ENSAIADOS.....	74
FIGURA 37: EXECUÇÃO DO ENSAIO DE ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE. ....	75
FIGURA 38: REALIZAÇÃO DO ENSAIO DE ABSORÇÃO POR IMERSÃO. ....	76
FIGURA 39: A) POSICIONAMENTO DAS PIPETAS; B) DETALHE DA PIPETA; C) PIPETA FIXADA EM VIDRO. .	77
FIGURA 40: A) PESAGEM DOS NTCs EM BALANÇA, B) ASPECTO DA SOLUÇÃO ANTES DA AGITAÇÃO MECÂNICA, C) ASPECTO DA AMOSTRA APÓS AGITAÇÃO MECÂNICA , D) AMOSTRAS NO ULTRA SOM.	80
FIGURA 41 - ANÁLISE VISUAL DAS AMOSTRAS COM TEMPO DE SONIFICAÇÃO DE 40 MINUTOS TRANSCORRIDAS 24 H DE REPOUSO. ....	81

FIGURA 42: A) DETALHE DA LENTE DO EQUIPAMENTO B) MICROSCÓPIO OLYMPUS BX 60.....	82
FIGURA 43: AMOSTRA AM 1 - NTC EM PÓ DISPERSO APENAS EM ÁGUA.....	82
FIGURA 44: AMOSTRA AM 2 - NTC EM PÓ DISPERSO EM ÁGUA E ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 2%).....	83
FIGURA 45: AMOSTRA – AM 3 - NTC EM PÓ DISPERSO EM ÁGUA E ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 1%).....	83
FIGURA 46: AMOSTRA - AM 4 - NTC AQUACYL 0301 DISPERSO EM ÁGUA. ....	83
FIGURA 47: AMOSTRA - AM 5 - NTC AQUACYL 0301 DISPERSO EM ÁGUA E ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 1%).....	83
FIGURA 48: AMOSTRA – AM 6 - NTC AQUACYL 0301 DISPERSO EM ÁGUA, COM NTC EM PÓ E ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 1%).....	84
FIGURA 49: AMOSTRA – AM 7 - NTC AQUACYL 0301 DISPERSO EM ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 0,5%) E ÁGUA.....	84
FIGURA 50: AMOSTRA – AM 8 - NTC EM PÓ DISPERSO EM ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 0,5%) E ÁGUA.....	84
FIGURA 51: AMOSTRA – AM 9 - NTC AQUACYL 0301 DISPERSO EM ÁGUA E NTC EM PÓ. ....	84
FIGURA 52: AMOSTRA – AM 10 - NTC AQUACYL 0301 DISPERSO EM ÁGUA, COM NTC EM PÓ E ADITIVO A BASE DE POLICARBOXILATO (TEC FLOW 8000 – A 0,5%).....	85
FIGURA 53: AMOSTRA – AM 11 - NTC EM PÓ DISPERSO EM GOMA ARÁBICA E ÁGUA. ....	85
FIGURA 54: AMOSTRA – AM 12 - NTC EM PÓ DISPERSO EM ÁGUA E SURFACTANTE.....	85
FIGURA 55: FLUXOGRAMA DA ANÁLISE HIERÁRQUICA.....	86
FIGURA 56: MEDIÇÃO DO DIÂMETRO EM MÍCRONS DO MAIOR GRUMO DE NTC. ....	88
FIGURA 57: CONSISTÊNCIA PELO ABATIMENTO DE TRONCO DE CONE DOS CONCRETOS (CM). ....	94
FIGURA 58: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa).....	95
FIGURA 59: CUSTO DO CONCRETO POR MPA EMPREGANDO 0,3% DE NTC COM RELAÇÃO À MASSA DE CIMENTO. ....	98
FIGURA 60: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL.....	100
FIGURA 61: RELAÇÃO (RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL)/(RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO). ....	101
FIGURA 62: CORRELAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO E TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL.....	102
FIGURA 63: PERCOLAÇÃO DE ÁGUA - TRAÇO REF.....	102
FIGURA 64: PERCOLAÇÃO DE ÁGUA – TRAÇO SD.....	103

FIGURA 65: PERCOLAÇÃO DE ÁGUA – TRAÇO CD.....	103
FIGURA 66: PERCOLAÇÃO DE ÁGUA – TRAÇO AQUA. ....	103
FIGURA 67: COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE POR AMOSTRAS ( $K \times 10^{-11}$ ). ....	104
FIGURA 68: CURVA ILUSTRATIVA DA VARIAÇÃO DA CORRENTE AO LONGO DO TEMPO.....	105
FIGURA 69: VALOR DE CARGA PASSANTE EM COULOMBS. ....	107
FIGURA 70: MEDIDA DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS COM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA.....	108
FIGURA 71: PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE CLORETOS (CM).....	108
FIGURA 72: ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE ENTRE AS AMOSTRAS ( $G/CM^2$ ). ....	110
FIGURA 73: ABSORÇÃO POR IMERSÃO (%) POR TEMPO (H). ....	111
FIGURA 74: ABSORÇÃO PELO MÉTODO DA PIPETA.....	112
FIGURA 75: CORRELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE E POR IMERSÃO. ....	113
FIGURA 76: CORRELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO. ....	114
FIGURA 77: CORRELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO POR IMERSÃO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	115
FIGURA 78: CORRELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO PELA PIPETA E RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO.....	115



# LISTA DE TABELAS

TABELA 1: GASTOS COM MANUTENÇÃO E REPARO EM PAÍSES DESENVOLVIDOS. ....	10
TABELA 2: LEVANTAMENTO DE PUBLICAÇÕES REFERENTES A NTCs NA ACI.....	15
TABELA 3: ALGUMAS DAS PRINCIPAIS UNIVERSIDADES ATUANTES NA PESQUISA DE NANO MATERIAIS APLICADOS AOS COMPOSTOS CIMENTÍCIOS. ....	19
TABELA 4: CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO CP V – ARI USADO NA PESQUISA. ....	47
TABELA 5: RESULTADOS DE ENSAIO DE GRANULOMETRIA DA AREIA. ....	48
TABELA 6: RESULTADOS DE ENSAIOS DE AREIA. ....	48
TABELA 7: RESULTADOS DE ENSAIO DE GRANULOMETRIA DO AGREGADO GRAÚDO. ....	49
TABELA 8: RESULTADOS DE ENSAIOS DO AGREGADO GRAÚDO. ....	49
TABELA 9: CARACTERIZAÇÃO DO NTC FORNECIDA PELO FABRICANTE. ....	50
TABELA 10: COMPOSIÇÃO DO PRODUTO FORNECIDA PELO FABRICANTE. ....	51
TABELA 11: INFORMAÇÕES DO ADITIVO SUPER PLASTIFICANTE FORNECIDAS PELO FABRICANTE. ....	51
TABELA 12: TRAÇOS E PROPORCIONAMENTOS UTILIZADOS PARA A CONFECÇÃO DOS CONCRETOS.....	52
TABELA 13: ENSAIOS E QUANTIDADES DE CORPOS DE PROVA DE CONCRETO.....	54
TABELA 14: VISÃO GERAL DO EXPERIMENTO. ....	79
TABELA 15: DECANTAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS 24 HORAS EM REPOUSO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRAS-SÔNICAS.....	81
TABELA 16: PARÂMETROS E CLASSIFICAÇÃO PARA ANÁLISE DA TURBIDEZ.....	87
TABELA 17: LIMITES SUGERIDOS PARA ANÁLISE DE DESEMPENHO DAS ALTERNATIVAS. ....	90
TABELA 18: ESCALAS DE IMPORTÂNCIA PARA OS CRITÉRIOS ANALISADOS CONFORME ASTM E 1765/2000. ....	90
TABELA 19: MATRIZ COM ANÁLISE PAREADA E PESO PARA CADA CRITÉRIO.....	91
TABELA 20: CONVENÇÃO PARA ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	91
TABELA 21: APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS.....	92
TABELA 22: DESEMPENHO DAS ALTERNATIVAS. ....	92
TABELA 23: RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	95
TABELA 24: ANÁLISE ANOVA ENTRE OS VALORES DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO. ....	96

TABELA 25: CUSTO DO CONCRETO POR M <sup>3</sup> .....	97
TABELA 26: RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL.....	99
TABELA 27: ANÁLISE ANOVA ENTRE OS RESULTADOS DE TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL PARA 95% DE SIGNIFICÂNCIA.....	99
TABELA 28: APLICAÇÃO DA ANOVA PARA ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE CLORETOS CONFORME ASTM C 1202/2005. ....	106
TABELA 29: (ASTM C 1202/2005) – PENETRAÇÃO BASEADA NA CARGA PASSANTE. ....	107
TABELA 30: MÉDIA DE ABSORÇÃO POR TEMPO (G/CM <sup>2</sup> ). ....	109
TABELA 31: MÉDIA DA QUANTIDADE DE ÁGUA ABSORVIDA (G). ....	111
TABELA 32: ARTIGOS PRODUZIDOS DURANTE O CURSO DE MESTRADO DO PPGECC – UFPR.....	117
TABELA 33: VISÃO GERAL DOS RESULTADOS.....	118

## LISTA DE ABREVIações

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA: Análise de Variância

ATD: Análise térmica diferencial

BET: Brunauer, Emmett e Teller

C<sub>2</sub>S: Silicato bi cálcico

C<sub>3</sub>A: Aluminato tri cálcico

C<sub>3</sub>S: Silicato tri cálcico

C<sub>4</sub>AFe: Ferro-aluminato tetra cálcico

Ca (OH)<sub>2</sub>: Hidróxido de cálcio

CDTN: Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear

CEMIG: Companhia Energética de Minas Gerais

Co: Cobalto

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono (gás carbônico)

CP's: Corpos de prova

CP V – ARI: Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado

CVD: Chemical Vapour Deposition

f<sub>c</sub>: Resistência à compressão há 28 dias

Fe: Ferro

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico

HCl: Ácido clorídrico

HNO<sub>3</sub>: Ácido nítrico

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo

KBr: Brometo de potássio

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MO: Microscopia ótica

MPa: Mega Pascal

N<sub>2</sub>: Nitrogênio

NBR: Norma brasileira

Ni: Níquel

NM: Norma Mercosul

NTC: Nano tubos de carbono

NTCPM: Nano tubos de carbono de paredes múltiplas

NTCPS: Nano tubos de carbono de paredes simples

SiO<sub>2</sub>: Dióxido de silício (sílica ativa)

TG: Termo gravimetria

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

UFPR: Universidade Federal do Paraná

PUC - PR: Pontifícia Universidade Católica do Paraná

# 1 INTRODUÇÃO

O sistema estrutural baseado no emprego do concreto armado é mundialmente utilizado na construção civil e é conhecido por sua versatilidade e durabilidade. Um dos motivos para seu sucesso é que a armadura contida no interior das peças de concreto armado fica protegida da corrosão por uma camada de concreto, que protege quimicamente o aço devido a sua alta alcalinidade e fisicamente devido a sua compacidade e obstrução ao acesso de agentes agressivos. No entanto, se esta proteção for comprometida seja por problemas em sua micro-estrutura ou devido ao acometimento por agentes agressivos, tais como sulfatos, ácidos, dióxido de carbono, e íons cloretos, pode-se ter início a corrosão das armaduras e o comprometimento das estruturas.

Sob a ótica relacionada à durabilidade das estruturas de concreto armado, sabe-se que quanto menor a porosidade da pasta do cimento, por consequência será a do concreto. E quanto menos permeável for a estrutura, menos suscetível a penetração de íon cloreto ela será. Ressalta-se que os íons cloretos são considerados uma das principais causas da corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado.

Pesquisas realizadas nas áreas de cimento e nanotecnologia têm demonstrado que algumas adições de nano compósitos ao cimento permitem modificações importantes na sua microestrutura, o que por sua vez proporciona a produção de concretos mais resistentes, menos porosos e mais duráveis. Isso leva a crer que a durabilidade do concreto deva ser elevada pela adição de certos nano materiais. Dentro destes possíveis nano materiais encontra-se os nanotubos de carbono (NTC)<sup>1</sup>, foco deste trabalho.

Apesar das melhorias constatadas por alguns pesquisadores, existem algumas barreiras enfrentadas para a utilização dos nano compósitos em

---

<sup>1</sup> Os nanotubos de carbono são estruturas de carbono que depois de sintetizadas adquirem formas tubulares em escalas nanométricas. As aplicações deste material englobam áreas como biomédicas, eletrônicas e de materiais.

concretos tais como o alto custo e a dificuldade em se garantir uma dispersão eficiente na mistura.

Para isto, pesquisas vêm sendo feitas com objetivo de provar os benefícios da sua utilização de forma a incentivar investimentos na área. Diversas formas de dispersão em matrizes de cimento estão sendo estudadas, entre elas, existe a tentativa de dispersar os NTCs em meios aquosos contendo produtos químicos, por meio da aplicação da energia ultra-sônica.

Com relação ao custo, a tendência é que se torne mais acessível à medida que o produto seja fabricado em larga escala. Como exemplo, atualmente no Brasil, o grama do nanotubo de carbono é encontrado ao custo de 5 reais (Fornecedor: UFMG - 2011), enquanto na Bélgica, onde o material é produzido em larga escala, a mesma quantidade pode ser encontrada a um custo aproximado de 60 centavos de real (Fornecedor: Nanocyl S.A – 2011).

Contudo, percebe-se que esta é uma área em franca expansão. De acordo com Ramos e Pasa (2008), estima-se que apenas em 2008 os investimentos na área superaram dois bilhões de dólares e o seu desenvolvimento tem sido apontado como uma nova revolução tecnológica, que, simboliza uma área estratégica para as economias consolidadas e emergentes.

## **1.1 Objetivo**

O objetivo geral desta pesquisa é investigar o efeito da adição de NTCs nas propriedades de transporte de massa no concreto, denominadas resistências à penetração de cloretos e de água por absorção e por permeabilidade, e nas propriedades mecânicas de resistência à compressão e à tração por compressão diametral.

Para chegar ao objetivo geral foi necessário traçar alguns objetivos específicos que serviram para ajudar a planejar a forma de ação nos trabalhos de dosagem. São eles:

- Avaliar a dispersão dos NTC's em diferentes meios aquosos.
- Estudar o efeito da incorporação dos NTCs na fluidez do concreto no estado fresco;
- Estudar a influência dos NTCs nas propriedades mecânicas: resistência à compressão e à tração por compressão diametral;
- Estudar o efeito dos NTCs em propriedades de transporte de massa, tais como: permeabilidade, absorção e penetração de cloretos por migração.

## 1.2 Justificativa

Os custos inerentes a serviços de manutenção e reparos em estruturas possuem grande representatividade na economia de um país. Como exemplo, Ueda <sup>2</sup>(2007) apud Medeiros (2008) apresenta a Tabela 1 na qual é possível observar o impacto econômico que os serviços de manutenção e reparo representam à algumas nações, e se verifica que alguns países europeus gastam por volta de 50% do que investem na construção civil em serviços de manutenção e reparo.

Tabela 1: Gastos com manutenção e reparo em países desenvolvidos.

País	Gastos com construções novas	Gastos com manutenção e reparo	Gastos totais com construção
França	85,6 Bilhões de Euros (52%)	79,6 Bilhões de Euros (48%)	165,2 Bilhões de Euros (100%)
Alemanha	99,7 Bilhões de Euros (50%)	99,0 Bilhões de Euros (50%)	198,7 Bilhões de Euros (100%)
Itália	58,6 Bilhões de Euros (43%)	76,8 Bilhões de Euros (57%)	135,4 Bilhões de Euros (100%)
Reino Unido	60,7 Bilhões de Pounds (50%)	61,2 Bilhões de Pounds (50%)	121,9 Bilhões de Pounds (100%)

Observação: Todos os dados se referem ao ano de 2004, exceto no caso da Itália que se refere ao ano de 2002.  
FONTE: Medeiros (2008, p.18)

<sup>2</sup> UEDA, T.; TAKEWAKA, K. Performance-based Standart specifications for Maintenance and Repair of Concrete Structures in Japan. **Structural Engineering International**, v. 4, p. 359-366, 2007.

A corrosão de armaduras vem sendo apontada como um dos principais mecanismos de degradação das estruturas de concreto armado, e por comprometer seriamente a segurança e capacidade de serviço das obras, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de minimizar seus efeitos.

Uma das principais causas do fenômeno corrosivo é a penetração de íons cloreto, e no caso do Brasil, a extensa costa marinha – com mais de sete mil quilômetros de extensão - e a densidade demográfica observada nas regiões próximas ao mar, justificam a preocupação com este tema, já que em geral as perdas financeiras ocasionadas pelos processos de degradação e corrosão das estruturas metálicas e de concreto armado são elevadas.

Como exemplo, estima-se que das 575 mil pontes norte americanas, praticamente 40% estão com problemas estruturais devido a penetração do sal usado para degelo da neve (TROCÓNIS O, 2006). Para se ter uma idéia, apenas nos Estados Unidos, o custo anual da corrosão chega a representar 3,1% do PIB, o que totaliza US\$ 276 bilhões, contra 3,5% no Brasil (PORTELLA *et al.*, 2006).

Mas não são apenas as obras de concreto armado situadas próximo as cidades litorâneas que podem estar sujeitas a penetração de íons cloreto. Estes podem provir de aditivos usados no concreto como os aceleradores de pega, agregados contaminados ou até mesmo por meios insólidos. Uma pesquisa recente desenvolvida por Paim *et al.* (2012) revelou que mais de 60% das piscinas de Curitiba – PR, são tratadas com o NaCl (sal), como ilustra a Figura 1. Estas obras podem vir a apresentar problemas de corrosão caso haja infiltração de água da piscina nas estruturas de concreto armado. Ressalta-se o fato de que a maioria destas piscinas possuem sistemas de aquecimento da água, o que favorece para que a corrosão ocorra com maior velocidade.



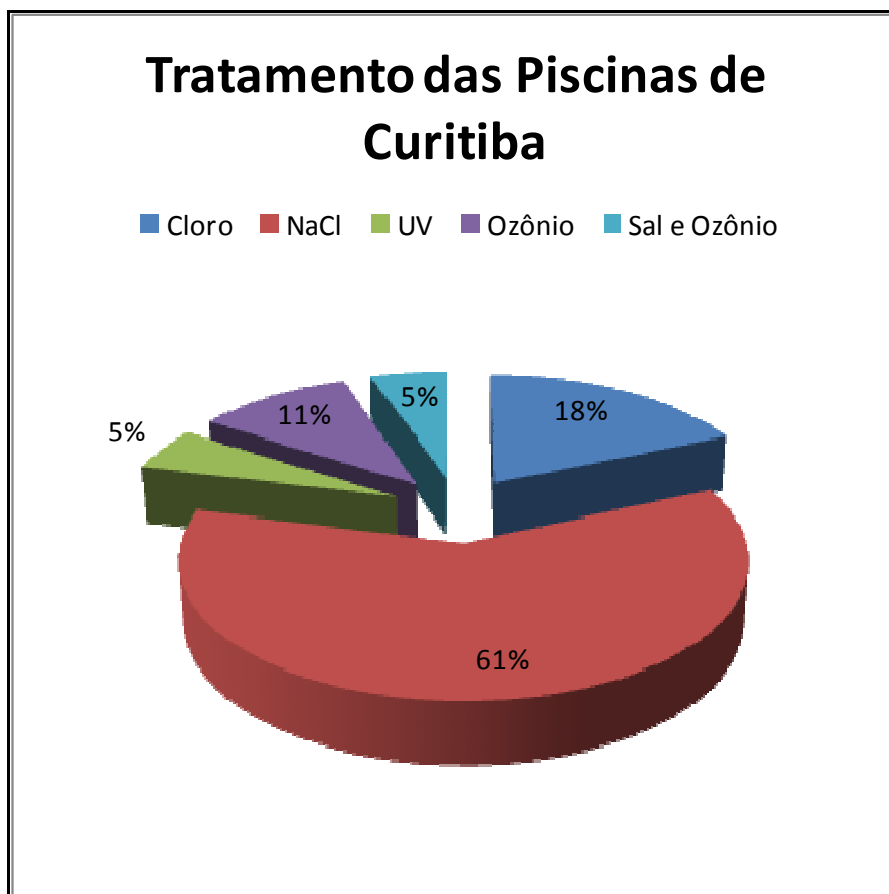


Figura 1: Percentual dos tipos de tratamento adotado nas piscinas comerciais de Curitiba (PAIM *et al.*, 2012)

Outra preocupação, refere-se ao custo sócio econômico que o problema de corrosão pode representar, como exemplo, a queda da adutora principal da Sabesp em 1988 sobre o rio Pinheiros que deixou perto de três milhões de paulistanos sem água potável. (HELENE, 1993)

Ciente das dificuldades envolvidas na solução dos problemas relacionados à corrosão, em 1993 o CYTED (Science and Technology for Development Program, Spain), dentro do Subprograma XV (SP XV) "Corrosion and Environmental Impact on Materials", formou uma Rede Temática chamada de DURAR, com abrangência Ibero-americana, reunindo especialistas em concreto e corrosão da Argentina, Brasil, Colômbia, Cuba, Espanha, México, Peru, Portugal, Uruguai e Venezuela.

O objetivo geral do DURAR foi reunir e trocar ideias, experiências, e resultados de pesquisas entre todos os especialistas envolvidos, e integrar um

manual para inspeção, testes e métodos de avaliação e critérios que permitam o uso de melhor intervenção, reparação e reabilitação de sistemas de estruturas de concreto armado deterioradas pela corrosão.

Em continuidade a Red DURAR, o Projeto DURACON, foi aprovado no ano 2000, com a participação de onze países. O objetivo deste projeto é caracterizar a durabilidade de concretos expostos à condições ambientais vigentes no continente Ibero-Americano (TROCÓNIS O, 2006). Outra manifestação de continuidade dos trabalhos da Red DURAR é a Red PREVENIR, ativa no momento, também Iberoamericana e que envolve os países: Brasil, México, Argentina, Cuba, Portugal, Espanha, Paraguai, Venezuela, Chile e República Dominicana. Os trabalhos desta rede de pesquisadores irá gerar um livro a ser publicado em 2012 e cujo enfoque será atuar na prevenção de forma a evitar que as manifestações patológicas ocorram.

Como tentativa de solucionar os problemas relacionados à corrosão nas estruturas de concreto armado, diversas linhas de ação têm sido adotadas, entre elas podemos mencionar.

- Ações Normativas - tais como revisões de textos normativos onde se pode citar o caso da norma da ABNT - NBR 6118/2003, que após sofrer revisão em 2002 passou a preconizar o incremento de recobrimento da armadura, a fixação de um consumo mínimo de cimento e a redução da relação água/cimento de acordo com o grau de agressividade a qual a estrutura ficará exposta.
- Proteção da Armadura – proteções catódicas ou proteção da superfície da armadura de aço tais como os processos de zincagem e galvanoplastia, que têm como objetivo tornar a própria armadura mais resistente à corrosão,
- Proteção do Concreto – realizada por meio de produtos bloqueadores de superfície e impermeabilizantes, a fim de evitar o ingresso de água e de substâncias que podem dar início ao processo corrosivo às armaduras.

- Melhoria do Concreto – adquirida por meio da inserção de aditivos químicos e adição de materiais com capacidade de reduzir sua permeabilidade, reduzindo assim o acesso de íons cloretos as armaduras.

A pesquisa proposta neste documento se refere a esta última linha de ação. Neste caso pretende-se investigar a ação dos nanotubos de carbono (NTCs) quanto a capacidade de resistirem a penetração de íons cloretos e tornarem o concreto menos permeáveis, para com isso atenuar a incidência de problemas de corrosão de armaduras.

A adição de NTCs é algo relativamente novo na tecnologia do concreto e os benefícios de sua utilização precisam ser melhor estudados a fim de comprovar sua eficiência em aplicações práticas. Como exemplo, a Tabela 2 é um levantamento realizado em março de 2012 de publicações no Materials Journal do ACI – American Concrete Institute. Ela fornece uma visão geral dos artigos e focos de cada abordagem, onde é possível verificar que as pesquisas estão mais focadas em argamassa. Iste se deve em parte pelo custo envolvido na utilização do material, já que para a realização de testes em concretos, quantidades maiores de NTCs seriam exigidas.

Tabela 2: Levantamento de publicações referentes a NTCs na ACI

Ano	Título	Autores	Compósito
2011	Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes	Valquíria S. Melo, Jose M. F. Calixto, Luiz O. Ladeira, and Adriano P. Silva	Argamassa
2011	Self-Sensing Carbon-Nanotube/Cement Composite	Xun Yu	Argamassa
2011	The effect of carbon nano- and microfibers on microcrack formation	N.D.	Argamassa
2008	Nanotechnology and Concrete: Research Opportunities	P. Balaguru and K. Chong	Revisão – Cimento e concreto
2009	Carbon Nanotubes Reinforced Concrete	Z.S. Metaxa, M.S. Konsta-Gdoutos, and S.P. Shah	Pasta
2009	Carbon Nano Filaments in Cementitious Materials: Some Issues on Dispersion and Interfacial Bond	A. Yazdanbakhsh, Z.C. Grasley, B. Tyson, and R.K. Abu Al-Rub	Argamassa
2011	A New Latex Modified Mortar Incorporating Carbon Nanotubes: Preliminary Investigations	E.M. Soliman, U.F. Kandil and M.M. Reda Taha	Argamassa

O fato que acaba de ser apresentado também se torna uma justificativa desta pesquisa, ou seja, produzir conhecimento relativo a novas perspectivas e possibilidades que a adição dos NTCs pode agregar à tecnologia do concreto.

Além da possibilidade de aumento da proteção das armaduras quanto a penetração de íons cloretos, e da melhoria de algumas propriedades mecânicas do concreto, como resistência à compressão e à tração, o uso dos NTCs pode permitir um melhor aproveitamento dos recursos naturais devido à maior durabilidade das estruturas. Caso isso se comprove, irá minimizar o consumo de matérias primas nobres, com o menor consumo de concreto e aço empregados na confecção das estruturas, dada a sua maior resistência mecânica.

A elevação da resistência do concreto, mantendo-se fixo o consumo de cimento, propicia ainda a redução da parcela de CO<sub>2</sub> emitida durante a fabricação do cimento Portland, já que, a relação de CO<sub>2</sub>/MPa diminui com a elevação da resistência, o que minimiza os efeitos nocivos decorrentes da

liberação deste gás ao meio ambiente. Esta argumentação se baseia também na diminuição do consumo do cimento, por unidade de resistência do concreto.

Não obstante, a construção com estruturas mais duráveis implica em menor número de reparos e demolições, colaborando também para reduzir o uso de matérias primas e recursos financeiros e energéticos.

### **1.3 Estrutura da dissertação**

O capítulo 2 é composto por uma revisão bibliográfica referente ao estado da arte da adição de nano materiais em matrizes de cimento Portland.

No capítulo 3, segue-se com a apresentação dos nanotubos de carbono, os tipos, os processos de fabricação, as formas de ligação dos átomos e o comportamento de nanotubos em matrizes de cimento.

No Capítulo 4 discorre-se sobre a corrosão de armaduras com ênfase em dois parâmetros de influência neste mecanismo de degradação, a penetração de íons cloreto e a penetração de água por meio da porosidade na pasta cimentícia.

O capítulo 5 refere-se à parte experimental do trabalho, envolvendo as variáveis estudadas, a caracterização dos materiais e equipamentos utilizados nos ensaios, o procedimento de preparação dos nanotubos antes de serem incorporados à matriz de cimento, os ensaios executados para avaliação das propriedades mecânicas e os ensaios realizados a cerca da permeabilidade a água e migração de íons cloretos.

No capítulo 6 apresenta-se os resultados dos ensaios e suas respectivas análises, comparando-se tais resultados com aqueles obtidos por outros autores e levantando-se alguns pontos para discussão.

No capítulo 7 discorre-se sobre as conclusões referentes aos resultados alcançados na pesquisa e por último são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 ADIÇÃO DE NANOMATERIAIS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND

Com o avanço da tecnologia em concretos e argamassas, uma nova tendência vem chamando atenção dos pesquisadores. Trata-se dos concretos de terceira geração. Para Sanchez e Sobolev (2010), o concreto pode ser classificado de acordo com as dimensões dos agregados e ou adições usadas em sua confecção. Desta forma, o concreto com adição de nanomateriais seria considerado o concreto de terceira geração, como sugere a Figura 2.

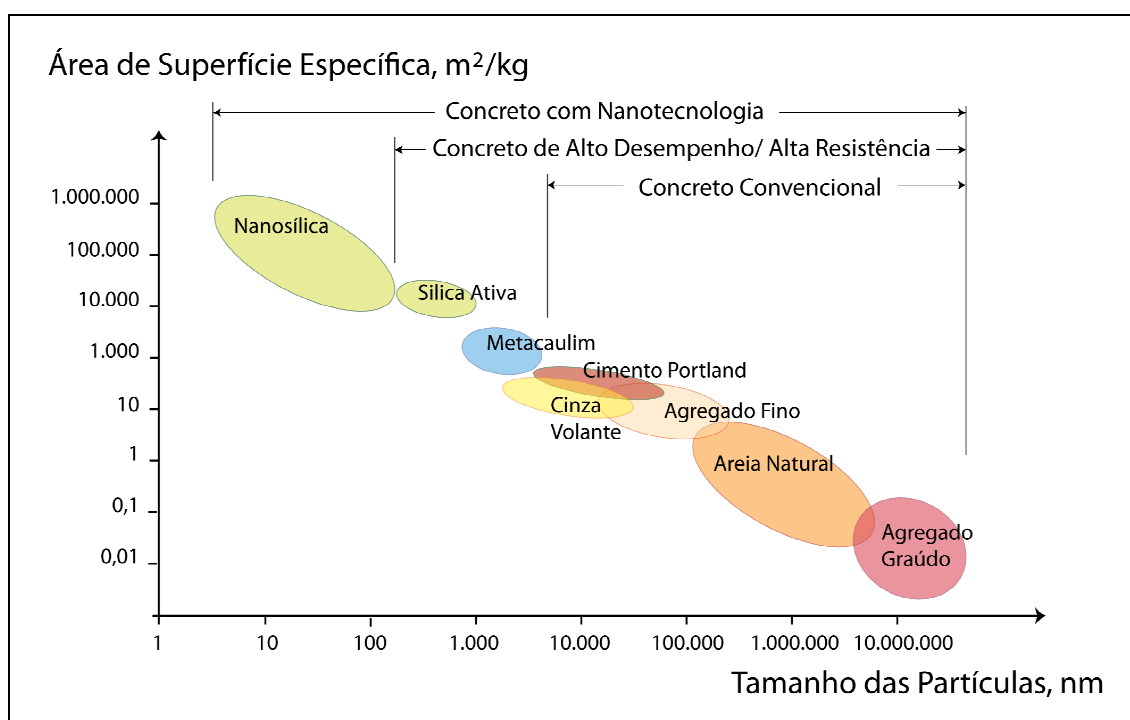


Figura 2: Tamanho de partículas e superfície específicas relacionadas com o concreto.[Sobolev e Gutiérrez (2005) adaptado por Sanchez e Sobolev (2010)].

O surgimento desta tendência recente de desenvolvimento de nanotecnologia abriu uma nova possibilidade para o melhoramento dos materiais cimentícios como concretos e argamassas, e atualmente as adições em nano escala mais utilizadas são a nanossílica (NS) e os nanotubos de carbono (NTC). Muitas universidades nacionais e internacionais tem se dedicado ao estudo das propriedades do cimento e do concreto compostos com estes materiais, como ilustra a Tabela 3.

Tabela 3: Algumas das principais universidades atuantes na pesquisa de nano materiais aplicados aos compostos cimentícios.

Instituição	Departamento	Pesquisadores
<b>BRASIL</b>		
Universidade Federal de Minas Gerais – MG	Departamento de Física / Departamento de Engenharia de Estruturas	M. Pimenta; Luis Orlando Ladeira; André F. Ferlauto e José M. Fonseca Calixto
Universidade Federal do Paraná - PR	Departamento de Construção Civil	Carlos G. Nastari Marcondes e Marcelo H. F. de Medeiros
Universidade Federal de Santa Catarina - SC	Departamento de Engenharia Civil	Philippe J. P. Gleize e Wellington L. Repette
<b>INTERNACIONAL</b>		
University of Minnesota Duluth, USA	Department of Mechanical and Industrial Engineering / Department of Civil Engineering	Xun Yu; Eil Kwon
Chiang Mai University, Tailândia	Department of Physics and Materials Science	Arnon Chaipanich
The State University of New Jersey, USA	Department of Civil and Environmental Engineering	P.N. Balaguru
Universidade de Berkeley, USA	Department of Civil Engineering, Structural Engineering and Structural Mechanics (SESM)	Paulo Monteiro
University Shanto, China	Department of Civil Engineering, Shantou	Geng Ying Li; Pei Ming Wang; Xiaohua Zhao
Politecnico di Torino, Itália	Physics Department / Structural Engineering Department	Simone Musso; Giuseppe Ferro
Northwestern University, USA	Center for Advanced-based Materials	Surendra P. Shah
Democritus University, Grécia	Department of Civil Engineering	Maria S. Konsta-Gdoutos

A justificativa para isto é que algumas pesquisas já realizadas comprovaram o bom desempenho das nanopartículas quando adicionadas a argamassas de cimento. Devido ao seu tamanho minúsculo, tais partículas contribuem para o preenchimento de vazios e, conseqüentemente, para a melhoria de diversas propriedades desses materiais.

Li *et al.* (2004) constataram, em seu estudo sobre as propriedades mecânicas em argamassas de cimento com nanomateriais, que a resistência à compressão dessas argamassas aumentou significativamente com a incorporação de nanopartículas.



Em seus experimentos, os referidos autores usaram um superplastificante (agente redutor de água), que, inicialmente, foi misturado à água, e somente depois foram adicionadas as nanopartículas (nano-SiO<sub>2</sub> e nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o cimento à mistura, seguido pela areia. A adição dos nanomateriais foi feita por meio de um misturador rotativo, sem pré dispersão. Foram feitas 11 (onze) misturas com diferentes proporções, mas em todas foi adotada a relação água/aglomerante de 0,5. Os resultados obtidos foram coincidentes com o esperado. As resistências à compressão de todas as amostras com nano-SiO<sub>2</sub> apresentaram valores superiores ao da argamassa com cimento comum.

Esse aumento de resistência pode ser explicado por três motivos de acordo com Li *et al.* (2004):

- Quando uma pequena quantidade de nanopartículas é uniformemente dispersa na pasta de cimento, as nanopartículas agem como uma ponte de ligação forte ao cimento hidratado e, também, contribuem para a hidratação do cimento devido a sua alta atividade, o que é favorável para a resistência mecânica;
- As nanopartículas presentes entre os produtos hidratados irão impedir o crescimento de alguns cristais, como o Ca(OH)<sub>2</sub> (hidróxido de cálcio), o que favorece a resistência mecânica;
- As nanopartículas preenchem os poros da pasta de cimento, tornando-a mais densa e aumentando a resistência, de modo similar ao efeito da sílica ativa.

Para Sanchez (2010), quando se alteram as dimensões de um material do tamanho macro para o nano, ocorrem mudanças significativas em sua condutividade elétrica, absorção ótica, reatividade química e nas propriedades mecânicas. Com a redução no tamanho, mais átomos localizam-se na superfície das partículas, implicando a uma mudança considerável na energia de superfície e na morfologia desta superfície. Como resultado, todos esses fatores alteram as propriedades básicas e a reatividade química dos nanomateriais.

Como já mencionado anteriormente, os efeitos da reatividade das partículas de nano-SiO<sub>2</sub> também foram constatados por Li (2004). Em seu estudo, o autor verificou que a temperatura aumentou mais rapidamente e que seu valor máximo foi maior no concreto de alta resistência com cinza volante e partículas de nano-SiO<sub>2</sub> do que no concreto de alta resistência apenas com cinza volante. Isso ocorreu devido à alta atividade e grande superfície específica (64.000 m<sup>2</sup>/kg) da nano-SiO<sub>2</sub> e devido a sua capacidade de abastecer um grande número de pontos de nucleação, o que demonstrou que a nano-SiO<sub>2</sub> pode ativar a cinza volante tão bem quanto o cimento.

A adição de 4% de nano-SiO<sub>2</sub> aumentou em 81% a resistência à compressão aos 3 dias e, com a introdução das nanopartículas, houve um refinamento do tamanho dos poros do concreto, além de uma redução na porosidade (LI, 2004).

Chaipanich *et al.* (2010) estudaram a adição de nanotubos de carbono em argamassas de cimento Portland (0,5 e 1%, em relação à massa de cimento). Os NTCs foram inicialmente dispersos em água utilizando-se o ultrassom por um tempo de 10 min. No referido trabalho os autores utilizaram cimento com cinzas volantes e a resistência à compressão dos compósitos foi investigada. A pesquisa demonstrou que o uso de nanotubos de carbono elevou a resistência dos cimentos compostos com cinzas volantes. A maior resistência obtida foi com a adição de 1% de NTC em cimento contendo 20% de cinza volante, onde a resistência à compressão aos 28 dias foi de 51,8 MPa representando um acréscimo de praticamente 10% na resistência à compressão, quando comparado a mistura de referência, apenas com o cimento com 20% de cinzas volantes e sem o nanotubo de carbono, que obteve a resistência de 47,2 MPa. Além disso, a análise com microscópio eletrônico de varredura mostrou também uma boa interação entre nanotubos de carbono e o cimento com cinzas volantes quando comparado a mistura sem NTCs.

Makar *et al.* (2005) relataram a possibilidade dos nanotubos influenciarem no controle da fissuração, uma vez que, devido a seu tamanho, se distribuem melhor e interrompem a propagação de fissuras, fazendo com

que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. Em seus experimentos os autores usaram a quantidade de 2% de NTC em relação a massa do cimento, com uma relação água/cimento de 0,4 e dosagem de 1% de aditivo plastificante em relação a massa de cimento. Na Figura 3 é possível verificar a micro fissura na pasta de cimento com 3 dias de hidratação, a distribuição dos NTCs, bem como a presença dos NTCs agindo como pontes de aderência.

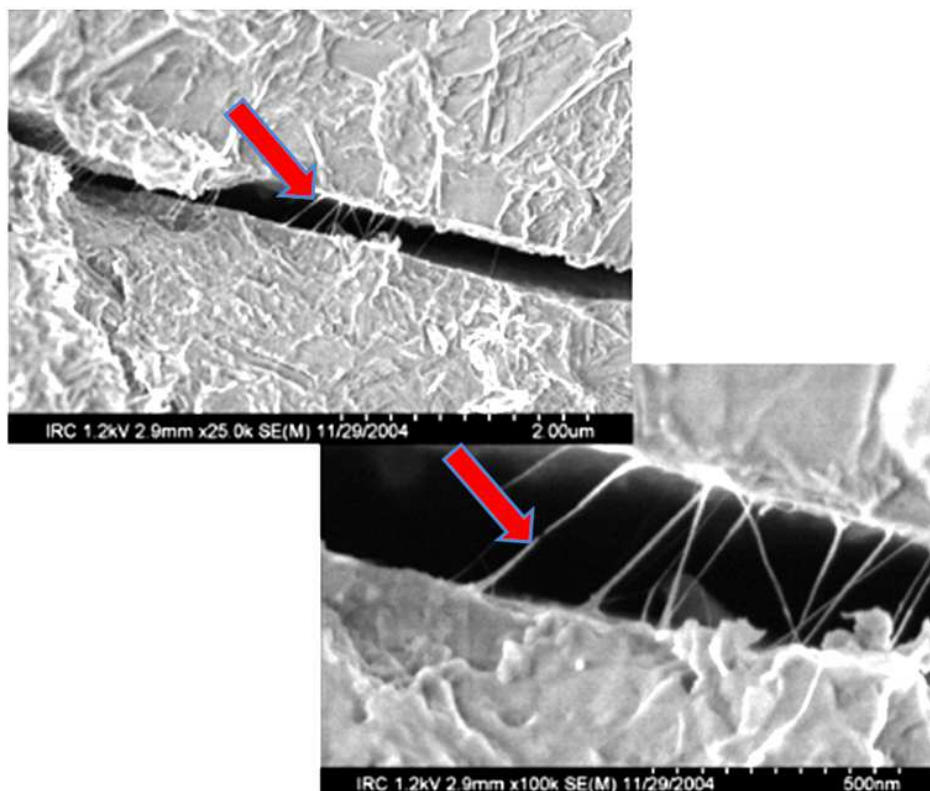


Figura 3: Micro fissura na pasta de cimento com a presença dos NTCs agindo como pontes de aderência Fonte: Makar *et al.* (2005).

É devida a formação destas pontes de aderência que se acredita que a adição de NTC's ao cimento proporcione a produção de argamassas e concretos com maiores resistências, menor porosidade e por consequência mais duráveis. (MAKAR *et al.*, 2005)

### 3 NANOTUBOS DE CARBONO

A descoberta dos nanotubos de carbono aconteceu no início da década de 90, fruto do trabalho do pesquisador japonês Sumio Iijima, os quais são cilindros formados por átomos de carbono. Eles possuem escala nanométrica, e medem aproximadamente 3nm de diâmetro por 1000nm de comprimento sendo que um nanômetro corresponde a um bilionésimo do metro. (COUTO, 2006)

Os nanotubos de carbono são formados apenas por elementos de carbono num arranjo hexagonal, os quais se enrolam em forma de cilindro. Segundo o CDTN (Centro de desenvolvimento de tecnologia nuclear), a ligação carbono-carbono é a mais forte encontrada na natureza. Chaipanich *et al.* (2010) relatam que estas estruturas possuem uma resistência muito alta, que na teoria seria 100 vezes maior que a do aço e ainda seis vezes mais leve por possuir uma estrutura ideal formada por átomos de carbono. A Figura 4 apresenta a disposição dos átomos de carbono, os quais são esferas, na estrutura cilíndrica de dimensões nanométricas.

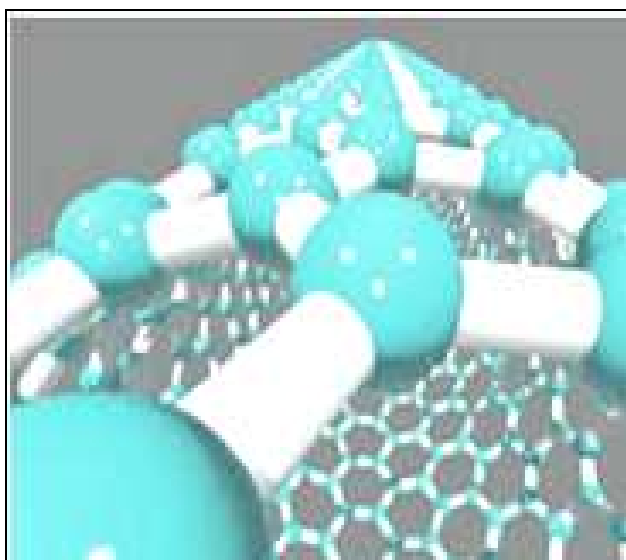


Figura 4: Estruturas de nano tubos de carbono (Biropo B., 2005).

Tratam-se de tubos de folhas de grafeno (folha planar de átomos de carbono em ligação  $SP_2^3$ , reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal) com nano-escala de diâmetro.

Dependendo de sua estrutura, os nanotubos de carbono podem ser condutores metálicos ou semicondutores, além disso, os nanotubos de carbono têm uma capacidade de deformação elástica de cerca de 12%, 60 vezes maior que a do aço, e podem ainda ter seu comportamento elétrico variando com a tensão (LI *et al.*, 2005).

Os nanotubos de carbono têm sido amplamente utilizados em áreas como a eletrônica, tecnologia de materiais biológicos e compósitos multifuncionais (LI *et al.*, 2005). Um compósito é um material que possui pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas, em sua composição. Separadamente os constituintes do compósito mantêm suas características, porém quando misturados eles formam um composto com propriedades impossíveis de se obter com apenas um deles. Alguns exemplos são metais e polímeros, metais e cerâmicas, polímeros e cerâmicas, cimento e areia, entre outros.

Embora seja utilizado por diversas indústrias, uma das barreiras encontradas para o uso dos NTC em cimentos e concretos em larga escala é seu elevado custo e baixa oferta do produto. No entanto, pesquisas recentes têm demonstrado a possibilidade de síntese dos NTC durante a própria fabricação do clínquer (cimento).

Uma equipe liderada pelo Prof. Luiz Orlando Ladeira da UFMG em outubro de 2009, averiguou esta possibilidade e seu invento já está em processo de aquisição de patente. Isto poderá fazer com que o produto tenha um custo menor e tenha seu campo de aplicação ampliado.

---

<sup>3</sup> Os três orbitais híbridos  $SP_2$  situam-se num mesmo plano formando ângulos de  $120^\circ$  entre si (geometria plana triangular).

A presente invenção descreve um processo de deposição química da fase vapor para a síntese de nanotubos de carbono, no qual o clínquer de cimento é usado como matriz cerâmica catalisadora do processo ou como ancoramento de nanopartículas de metais de transição. A utilização do clínquer de cimento como suporte de ancoramento de nanopartículas de metais de transição permite que os nanotubos de carbono sejam gerados sobre as partículas e grãos do clínquer de cimento permitindo assim, a produção de um tipo de cimento nanoestruturado com nanotubos de carbono em que a síntese e integração de nanotubos de carbono ao clínquer são feitos em uma única etapa de modo contínuo e em escala industrial.

O invento propõe também, como parte do processo de síntese de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento, várias alternativas de enriquecimento do mesmo com metais de transição para a produção deste compósito nanoestruturado de forma integrada, ou não, à indústria convencional de cimento. Conforme descreve o pedido de patente, publicação número WO2009/132407/PCT/BR2009/000119 - 30.04.2009 da UFMG.

### **3.1 Características dos NTCs**

Há vários modos de ligação dos átomos de carbono para a formação dos nanotubos de carbono e é essa forma de ligação a responsável pelo desempenho do material e, conseqüentemente, pela melhoria em suas propriedades.

Sob o ponto de vista da geometria, propriedades importantes dos NTCs são determinadas pelo seu diâmetro e pela sua quiralidade, ou seja, pela forma como os hexágonos de átomos se orientam em relação ao eixo do tubo.

Vários estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de se controlar tais propriedades, tanto no processo de síntese quanto na seleção posterior a este processo.

Para a formação dos NTCs, uma folha de grafeno, é enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca, conforme Figura 5.

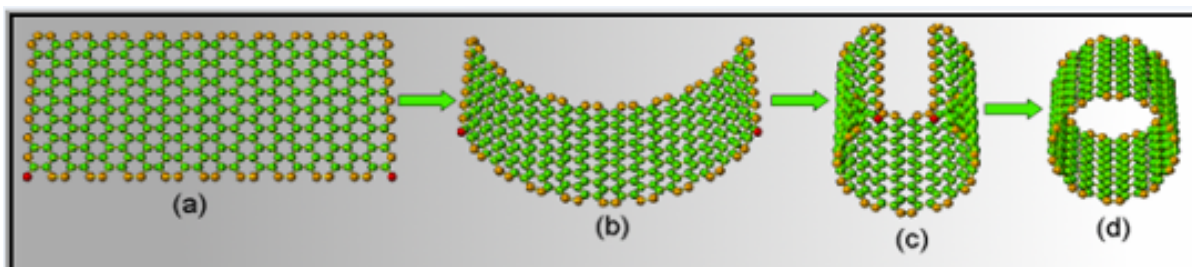


Figura 5: Formação de nano tubos de carbono. (a) Folha de grafeno; (b) e (c) Folha de grafeno se enrolando; (d) Nano tubo formado (COUTO, 2006).

No entanto, segundo os físicos Hamada, Sawada e Oshiyama *apud* Capaz e Chacham (2003), podem existir incontáveis maneiras de se enrolar uma folha de grafeno para se formar um nanotubo de única camada.

Como exemplo, Bertholdo (2001) cita três tipos possíveis de nanotubos, com as denominações de *zig-zag*, *armchair* e *chiral*, como indicado na Figura 6.

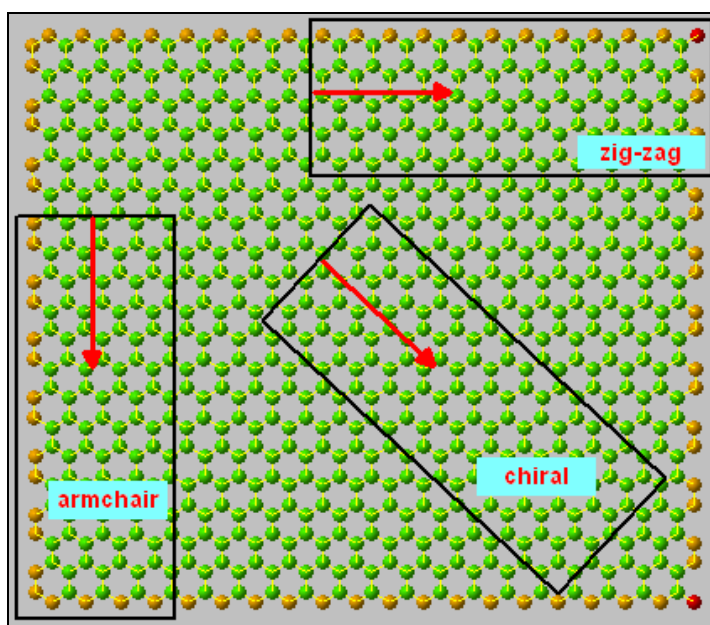


Figura 6: Enrolamento de uma folha de grafeno (PREM, 2008).

A direção de formação dos nanotubos está relacionada à propriedade denominada quiralidade. Esta pode ser entendida como a forma pela qual os

átomos se ligam, deixando pontas (ou não) nas extremidades do nanotubo. O ângulo formado por essas pontas é conhecido por ângulo quiral e pode variar de 0 (zero) – nanotubo perfeitamente enrolado (tipo zig-zag) – a  $30^\circ$  (tipo *armchair*). Sendo assim, a quiralidade, que retrata o enrolamento intrínseco da folha de grafeno, é responsável, em grande parte, pelo mecanismo de quebra de um nanotubo de carbono (DUMITRICA, 2006).

Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de parede simples, constituídos por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os de paredes múltiplas, que compreendem um conjunto de nanotubos de carbono coaxiais, com várias folhas de grafeno enroladas em forma de tubo, como ilustrado na Figura 7.

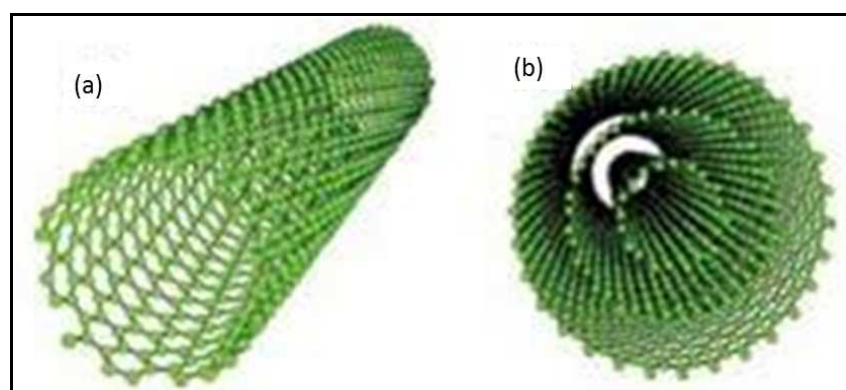


Figura 7: Representação esquemática da estrutura de NTCs: (a) Nano tubo de parede simples (b) Nano tubo de paredes múltiplas – Fonte: Zarbin (2007).

De acordo com Zarbin (2007), os NTC's de paredes múltiplas são constituídos por 2 a 40 camadas de grafeno concêntricas, que se distanciam entre si por 0,34 nm e normalmente apresentam diâmetros de 10 a 50 nm com comprimentos maiores que 10 micrometros, sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno. Os nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) são mais finos e apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm, sendo formados por uma única folha de grafeno. Segundo Herbst et al. (2004), os NTCPS são mais difíceis de serem sintetizados o que eleva seu custo e praticamente impede sua aplicação em grande escala.



### 3.2 Métodos de síntese de NTC

Os métodos usualmente encontrados para sintetizar dos NTCs são:

- Pela pirólise<sup>4</sup> de eletrodos de grafite em atmosfera controlada de hélio, também chamado de método do arco de corrente. Baseia-se em uma descarga elétrica gerada por dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma câmara de aço preenchida por um gás inerte. A grafite é sublimada e depositada nas paredes da câmara e tal depósito contém os NTC (Figura 7). Esse método foi usado por Iijima, em 1991, para a síntese dos primeiros nanotubos e a temperatura do processo é extremamente alta – de 3.000 a 4.000 °C (Iijima, 1991 apud Couto, 2006).

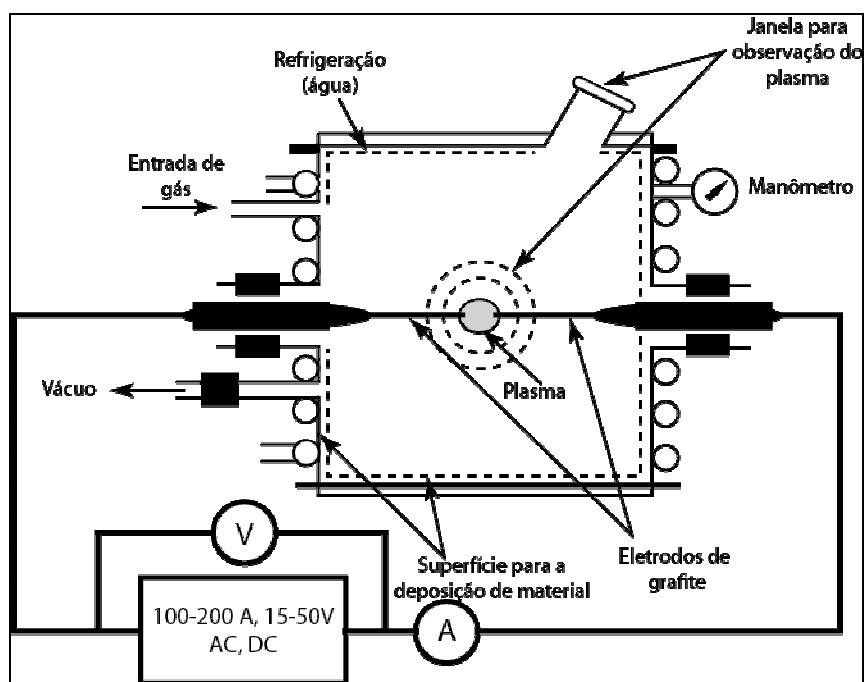


Figura 8: Representação esquemática para síntese de NTC por descarga por arco [Journet e Bernier<sup>5</sup> (1998) apud Ferreira (2003)].

<sup>4</sup> Decomposição que ocorre pela ação de altas temperaturas

<sup>5</sup> Fonte: FERREIRA, 2003, JOURNET, C., BERNIER, P. **Production of carbon nanotubes**. Appl. Phys. A, v. 67, p.1-9, 1998

- Pelo método de deposição de vapor químico (Chemical Vapour Deposition – CVD). Conforme pode ser observado na Figura 9, este processo envolve a reação de decomposição de um precursor de carbono, normalmente um hidrocarboneto insaturado, na presença de um catalisador metálico (Fe, Co, Ni) em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte. O catalisador empregado pode ser gerado in situ no processo ou ser previamente suportado sobre um substrato adequado e sua presença é essencial para a obtenção dos nanotubos de carbono (COUTO, 2006).

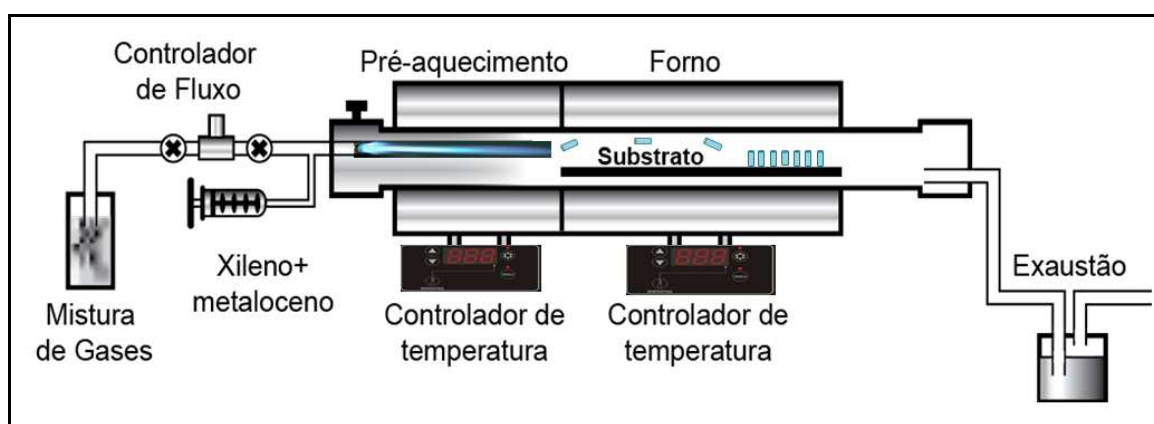


Figura 9: Representação esquemática de um reator CVD [Andrews *et al.*<sup>6</sup> (1999) *apud* Ferreira (2003)].

- Pela decomposição de monóxido de carbono em altas pressões e altas temperaturas (o chamado processo HiPCO - High Pressure CO conversion). Este método consiste na decomposição de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em altas temperaturas e pressões. O ferro age como catalisador e promove a decomposição de monóxido de carbono, produzindo NTCPs com alto grau de pureza (CHIANG *et al.*, 2001).
- Pelo método de ablação a laser, que consiste na vaporização de um alvo de grafite através de uma irradiação a laser, na presença de gás inerte, em temperaturas em torno de 1.200 °C (Figura 10).

<sup>6</sup> Fonte: FERREIRA 2003, ANDREWS, R., JACQUES, D., RAO, A.M., DERBYSHIRE, F., QIAN, D., FAN, X., DICKEY, E.C., CHEN, J. **Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization**. Chem. Phys. Lett., v.303, n.5-6, 467-474, 1999.

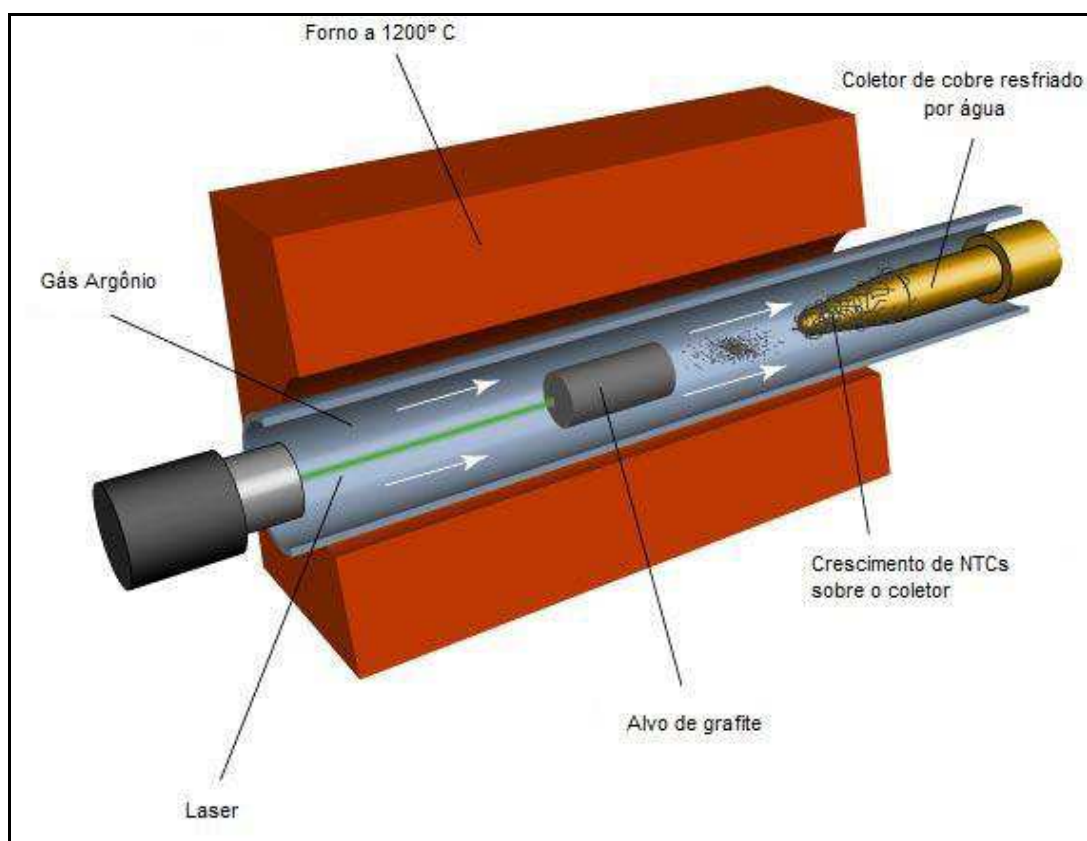


Figura 10: Representação do aparato experimental de ablação por laser [Yakobson<sup>7</sup> (1997) *Apud* Shibata (2011)].

Apesar dos nanotubos de carbono (NTC) produzidos pelo processo CVD apresentarem mais defeitos estruturais do que os produzidos por arco elétrico e ablação a laser há interesse na continuidade seu uso, uma vez que esta técnica permite uma produção contínua em larga escala e oferece a possibilidade de um crescimento seletivo com estruturas controladas (Hu et al., 2006). Os NTC utilizados nesta pesquisa foram produzidos a partir deste processo. A Figura 9 mostra um esquema deste processo de produção.

Para Herbst *et al.*(2004), em praticamente todos os processos, existe a produção paralela de carbono amorfo e a presença inevitável de partículas metálicas oriundas dos catalisadores. No entanto, a síntese catalítica por CVD possibilita um maior controle das variáveis de síntese quando comparadas aos processos caóticos de pirólise em arco voltaico, ablação a laser e decomposição de monóxido de carbono.

<sup>7</sup> Fonte: SHIBATA 2011, YAKOBSON, B.I., SMALLEY, R.E. **Fullerene Nanotubes: C<sub>1,000,000</sub> and Beyond**. Am. Scient., v. 85, n.4, p. 324-337, 1997.

Com a otimização das condições de síntese tem-se demonstrado a possibilidade de obtenção de grandes quantidades de nanotubos de carbono de boa qualidade e com baixo teor de impurezas (HERBST *et al.*, 2004).

### **3.3 Dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias**

De acordo com Batiston *et al.* (2010) existem praticamente dois desafios para introdução de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias: primeiro é homogeneizar a distribuição dos nanotubos de carbono na matriz, e o segundo é adequar a interação com os compostos resultantes da hidratação do cimento.

Existem diversos métodos propostos na bibliografia para melhorar estas características e potencializar a eficiência deste compósito, destacando-se a sonificação e a funcionalização dos NTCs utilizando mistura de ácido nítrico e sulfúrico.

O processo de funcionalização consiste na adição de radicais carboxilas<sup>8</sup> na superfície dos NTCs, o que em meio alcalino pode melhorar a dispersão devido a efeitos de eletro-repulsão. A presença destes radicais pode favorecer a interação dos nanotubos de carbono com o C-S-H, que é o principal composto do cimento hidratado (BATISTON *et al.*, 2010).

Melo *et al.* (2010) estudaram a resistência à compressão e à tração por compressão diametral em argamassas de cimento CP V – ARI, nanotubos de carbono de paredes múltiplas fabricados pelo processo de decomposição química a vapor e aditivo superplastificante à base de melamina-formaldeído, no teor de 1,5% da massa de cimento. Os NTCs foram purificados e depois funcionalizados por meio de um tratamento químico que consistiu na utilização de 120 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para uma quantidade de 3 gramas,

---

<sup>8</sup> O radical “carboxila” é formado por um átomo de carbono ao qual estão ligados um átomo de Oxigênio (por duas ligações =O), e um radical “hidroxila” (por uma ligação -OH )

aproximadamente, de nanotubos de carbono. Estes foram então misturados à água para a confecção das argamassas. Após os testes em corpos de prova cilíndricos de 5cm de diâmetro e 10cm de altura, foi constatado que com o teor de 0,3% de nanotubos em relação à massa de cimento obteve-se melhor desempenho quando comparado com a matriz com 0,5% de NTC e o ganho de resistência à tração (com 0,3% de NTC) aos 28 dias foi da ordem de 21% quando comparada com a amostra sem NTC. Isto indica que pode haver um teor ótimo de adição deste material em matrizes de cimento Portland (WANSOM *et al.*, 2006).

Li *et al.* (2004) modificaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas usando uma solução de mistura de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ . Foram confeccionadas argamassas sem e com os NTC's a uma dosagem de 0,5% em relação a massa do cimento e com relação água/cimento de 0,45. As propriedades mecânicas dos compósitos foram analisadas e os resultados mostraram que os nanotubos de carbono tratados tiveram melhoria na resistência à flexão, resistência à compressão e diminuições de falhas na matriz de cimento. A porosidade foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio, e observou-se que com a adição de nanotubos de carbono a porosidade diminuiu. Não obstante verificou-se interações interfaciais entre nanotubos de carbono e os hidratos do cimento (tais como o C-S-H e hidróxido de cálcio). A mineralogia e microestruturas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Ficou evidenciado pelos pesquisadores que o NTC funciona como uma ponte distribuindo melhor as tensões.

Ibarra *et al.* (2006) utilizaram goma arábica como agente de dispersão, e, em seus experimentos os autores usaram uma relação água/cimento de 0,34 para todos os traços. A mistura contendo 2% de goma arábica e 0,2% de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em relação à massa de cimento, obteve um aumento de 10% no módulo de Young quando comparado ao traço de referência sem a goma arábica. O valor registrado para o traço com NTCs foi de 36 GPa e para o traço sem NTCs foi de 33,5 GPa.

Muitas têm sido as linhas de pesquisa relacionadas à dispersão por funcionalização em meio ácido, no entanto, para os pesquisadores Koshio *et al.*

(2001), o ultrassom também é uma tecnologia eficaz para a dispersão de nanotubos de carbono em água, óleo ou polímeros. De acordo com os pesquisadores, as forças de cisalhamento geradas pelo ultrassom superam as forças de ligação entre os nanotubos, sendo capaz de separá-los. Isto foi comprovado pelos pesquisadores Konsta *et al.* (2010) que conseguiram uma dispersão eficiente por meio da aplicação de energia ultra-sônica e com a utilização de um surfactante. Os resultados mostraram que houve dispersão adequada com a aplicação de energia ultra-sônica. E de acordo com a pesquisa, os resultados sugerem fortemente que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas podem reforçar a matriz de cimento, aumentando a quantidade de C-S-H e diminuindo a porosidade.

### **3.4 Cuidados na manipulação de nanomateriais**

Tendo em vista a suposição de alguns autores em relação à problemas associados à saúde humana devido à exposição aos nanomateriais, o produto deve ser manipulado com cuidado, evitando-se a exposição direta.

A fim de se evitar a repetição do erro cometido no passado relacionado à exposição aos materiais radioativos, o bom senso chama os cientistas ligados às áreas de nanotecnologia a se preocuparem com os riscos envolvidos na manipulação do produto.

A crescente produção e aplicação de nano materiais tem provocado a ampla discussão sobre os riscos potenciais destes materiais ao meio ambiente e à saúde humana (Seaton e Donaldson, 2005).

Dentre as preocupações relacionadas ao meio ambiente estão a formação de resíduos em escala nanométrica e a emissão de gases nocivos ao efeito estufa como o CO<sub>2</sub>, decorrentes de sua produção.

Já as relacionadas à saúde referem-se aos efeitos provocados pela exposição do organismo humano aos nanomateriais. De acordo com Santos (2009), nanotubos de carbono com comprimento superior a 20 micrômetros

podem produzir efeitos inflamatórios similares àqueles resultantes da inalação de partículas de amianto. E é provável que esse efeito seja produzido com a inalação de nanotubos de qualquer composição química. Santos (2009) ressalta ainda a preocupação de que as nanopartículas possam danificar o genoma humano.

Apesar de todas as preocupações acima citadas, atualmente são poucas as regulamentações que tratam do assunto no Brasil. Para Soares (2008), a legislação atual que trata das regras de segurança, normalização, manuseio, transporte, estocagem, utilização e as informações ao público em geral ainda é genérica, e não aborda o tema de forma específica havendo casos onde os produtos ou mesmo os materiais nanoestruturados são descritos como seus equivalentes microestruturados. Além disso, Soares cita casos de produtos onde inexiste descrição mais detalhada sobre os potenciais riscos à saúde ou mesmo informações básicas sobre seu uso/manuseio seguro.

## 4 CORROSÃO DE ARMADURAS

A corrosão de armaduras é um dos principais mecanismos patológicos que afeta a durabilidade das edificações, e esta é uma propriedade que mantém uma relação direta com a estrutura dos poros, com as microfissuras da pasta de cimento e com a forma de ingresso e transporte dos agentes agressivos.

Segundo Helene (1993), a corrosão pode ser entendida como a interação destrutiva de um material com o meio ambiente e é o resultado de reações de natureza química ou eletroquímica que podem ou não estar associadas à ações físicas ou mecânicas de degradação. A corrosão de armaduras é denominada corrosão metálica e de acordo com o tipo de ação do meio corrosivo sobre o metal, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos: Corrosão Eletroquímica ou Aquosa e Corrosão Química ou Oxidação (ABRACO, 2007 *apud* ISAIA, 2007).

A oxidação representa a reação química direta entre o metal e o oxigênio. Já a corrosão aquosa é uma forma comum de ataque eletroquímico.

Para Helene (1993), toda corrosão metálica à temperatura ambiente em meio aquoso é de natureza eletroquímica, o que pressupõe a existência de uma reação óxido-redução e a circulação de íons num eletrólito. O resultado desta reação é a formação de óxidos, com volume algumas vezes maior ao volume de metal que originou tal reação.

Para que a corrosão se manifeste é necessário que haja oxigênio (ar), umidade (água), diferença de potencial elétrico e a ocorrência da despassivação da armadura. A ausência de um destes fatores inviabiliza a ocorrência do processo de corrosão de armaduras.

A corrosão pode ser acelerada por agentes externos (do meio ambiente) ou internos (incorporados ao concreto), e com o aumento das heterogeneidades da estrutura: aeração diferencial da peça, variações na espessura do cobrimento do concreto, heterogeneidade do aço e das tensões a que está submetido.



Em meios considerados agressivos, tais como ambientes marinhos (íons cloretos), solos com elevado teor de matéria orgânica (ácido carbônico), solos contaminados, atmosferas poluídas das grandes cidades (íons de enxofre da queima de combustíveis), atmosferas industriais, galerias de esgoto (gás sulfídrico), existe maior possibilidade de ocorrer a corrosão.

Segundo Gentil (1996), o concreto que envolve a armadura de aço, quando executado sem os devidos cuidados, pode não funcionar como uma barreira perfeita, permitindo que as armaduras sofram ataque de íons agressivos ou de substâncias ácidas existentes na atmosfera, danificando a camada passivante ou protetora da armadura. Os principais agentes responsáveis pela perda de proteção são: o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ).

Ressalta-se que não há corrosão em concretos secos (ausência de eletrólito) e tampouco em concreto totalmente saturado, devido não haver suficiente acesso de oxigênio para iniciar o processo. Desta forma, em ambientes marinhos como piers e pontes, as partes mais suscetíveis à ocorrência do problema são as áreas de respingos ou de oscilação da maré.

#### **4.1 Ação dos íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ )**

Quando íons cloretos penetram no concreto, eles podem destruir de forma localizada a película passivante sobre a armadura. Os pontos de corrosão formam uma zona anódica e tem-se início uma pilha de corrosão, já que o restante da superfície metálica torna-se uma região catódica. Para facilitar o entendimento, a Figura 11 ilustra uma pilha de corrosão no concreto armado.

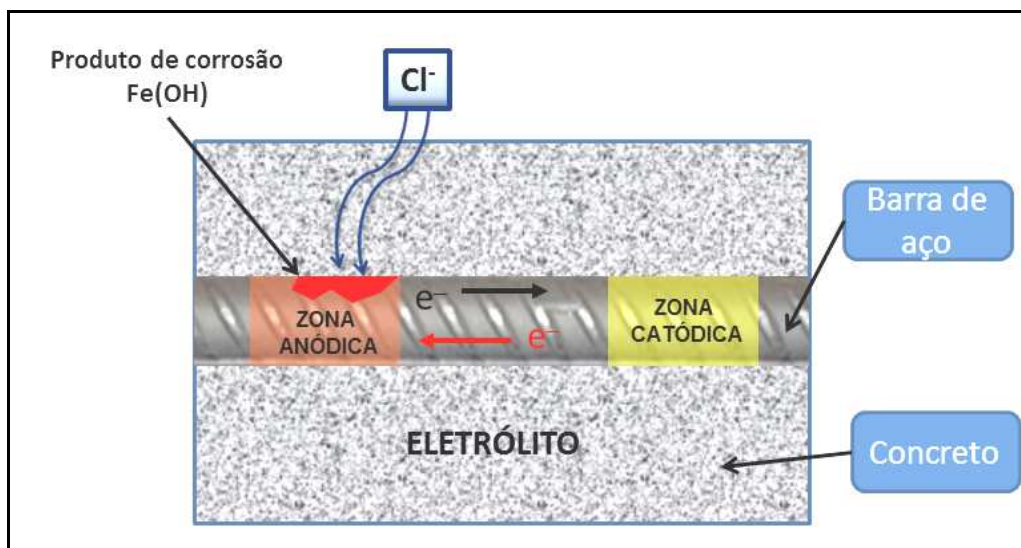


Figura 11: Pilha de corrosão em concreto armado (Marcondes, a partir de FORTES e ANDRADE, 2001).

Tais íons têm o poder de destruir a película passivante sobre a armadura, provocando a corrosão por pite. De acordo com Cascudo (1997), estes pontos, ou pequenas crateras, formam o ânodo da pilha de corrosão e, devido à sua progressão em profundidade, podem provocar a ruptura da barra de aço. Segundo Vieira (2003), “O restante da superfície metálica torna-se o cátodo e, como se sabe, a relação área anódica/área catódica, sendo muito pequena, poderá dar motivo a uma intensa corrosão.” Os cloretos podem ser de uma ou várias origens, como por exemplo: pode haver cloretos no concreto incorporados às misturas dos componentes (aditivos, água, brita e areia), ou por penetração do exterior, através da rede de poros, como é o caso de ambientes marinhos (maresia ou névoa salina) e de sais de degelo usados em estradas e estacionamentos nos países de climas frios. A quantidade de  $\text{Cl}^-$  é incrementada ao longo do tempo e pode chegar a atacar toda a superfície da armadura e provocar velocidades de corrosão intensas e perigosas (POLDER e PEELEN, 2002; FORTES e ANDRADE, 2001).

O limite de conteúdo de cloretos na água de amassamento do concreto de acordo com a NM 137:97 para concreto simples é de  $2000 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ , já para o concreto armado este limite fica em  $700 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ , e para o concreto protendido  $500 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ . Vieira (2003) sugere que tal conteúdo deveria estar sujeito a vários parâmetros, entre os quais, cita-se: tipo de cimento, quantidade de cimento, relação a/c, conteúdo de umidade, agressividade do

meio, adensamento, cura e outros, havendo, portanto, dificuldade de ser estabelecido um limite seguro abaixo do qual não haveria possibilidade de despassivação da armadura de aço. Vale registrar como crítica que no Brasil não existe uma especificação de limites de cloretos na massa de concreto para balizar inspeções em estruturas existentes. A especificação relativa a água de amassamento serve unicamente para concretos em processo de produção.

Os íons cloretos podem ser encontrados na natureza, no estado sólido ou dissolvidos em água. Quando sólidos, se depositam na superfície do concreto até que a chuva os dissolva e possibilite o transporte para o interior da estrutura (MEDEIROS, 2008). Assim, em dissolução aquosa, por intermédio de chuvas ou umidade, e por meio da rede de poros, os agentes agressivos atingem as regiões internas do concreto armado.

Segundo Helene (1993), tais agentes podem ser transportados para dentro do concreto por meio dos mecanismos de absorção capilar, difusão, permeabilidade e migração, e sabe-se que estes mecanismos agindo conjuntamente podem acelerar as reações de corrosão.

De acordo com Medeiros (2008), o fenômeno de chuvas dirigidas, que está relacionado com a velocidade do vento, do tempo de exposição e da quantidade de chuva incidente em uma edificação também é um fator importante a ser considerado, mas destaca que a influência da chuva dirigida depende ainda de outros fatores tais como: a forma da edificação, sua altura e condições do entorno.

## **4.2 Porosidade na pasta cimentícia**

A pasta de cimento hidratado é uma reunião heterogenea de partículas filmes, microcristais e elementos sólidos, ligados entre si por uma massa porosa contendo, espaços com soluções e alguns vazios (poros) (PAULON, 2005).

Os poros são considerados como parte integrante da matriz de cimento e podem ser encontrados em diversos tamanhos.

Para Kihara e Centurione (2005), durante a hidratação do cimento, são formados poros na estrutura, que podem ser subdivididos quanto à origem e tamanho em:

- Macroporos - decorrentes de problemas de adensamento ou uso de incorporadores de ar, encontram-se, geralmente, na faixa acima de  $1.000 \text{ \AA}$  ( $10^{-7}\text{m}$ );

- Poros capilares - situados na faixa entre  $100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8}\text{m}$ ) e  $1.000 \text{ \AA}$  ( $10^{-7}\text{m}$ ) e, quando interligados, são os principais responsáveis pela permeabilidade da pasta endurecida, pela vulnerabilidade à percolação de águas agressivas e carbonatação. São poros onde o excesso da água de amassamento fica aprisionado. Somente cerca de 20% do peso de cimento em água fica combinada quimicamente na pasta (água estequiométrica). A maior parte da água colocada além deste percentual fica aprisionada nestes poros. Poros capilares com diâmetros superiores a  $500 \text{ \AA}$  favorecem a permeabilidade e prejudicam a resistência mecânica, já poros com diâmetros inferiores a  $500 \text{ \AA}$  influenciam mais a retração e a fluência (MEHTA & MONTEIRO, 2008);

- Poros de gel: com dimensões inferiores a  $100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8}\text{m}$ ) e dependem do grau de cristalização dos produtos de hidratação, especialmente o C-S-H. Os poros da estrutura de C-S-H apresentam dimensões entre  $5 \text{ \AA}$  ( $5 \times 10^{-10}\text{m}$ ) e  $30 \text{ \AA}$  ( $30 \times 10^{-10}\text{m}$ ), ao passo que os vazios presentes entre os cristais de C-S-H ficam entre  $30 \text{ \AA}$  ( $30 \times 10^{-10}\text{m}$ ) e  $100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8}\text{m}$ ) (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Mehta & Monteiro (2008) ressaltam que o espaço Inter lamelar das estruturas de C-S-H, cujo afastamento fica entre 5 a  $25 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$ ), são poros muito pequenos, que não afetam muito a resistência mecânica ou a permeabilidade da pasta, no entanto, atenta-se para o fato de que quando a água sai desses poros pode-se ter o efeito da retração;

Para Carasek (1996), apenas os poros considerados abertos, tais como os poros capilares, possuem grande capacidade de succionar água.

Atualmente, o método de ensaio utilizado para a avaliação desta grandeza encontra-se descrito na norma NBR 9779/1995 e prescreve o método para determinação da absorção de água, através da ascensão capilar, de argamassa e concreto endurecidos.

Para melhor visualização do tamanho dos poros presentes em uma matriz cimentícia, Mehta e Monteiro (2008) fornecem uma escala das dimensões dos sólidos e vazios da pasta de cimento endurecida que pode ser observada na Figura 12.

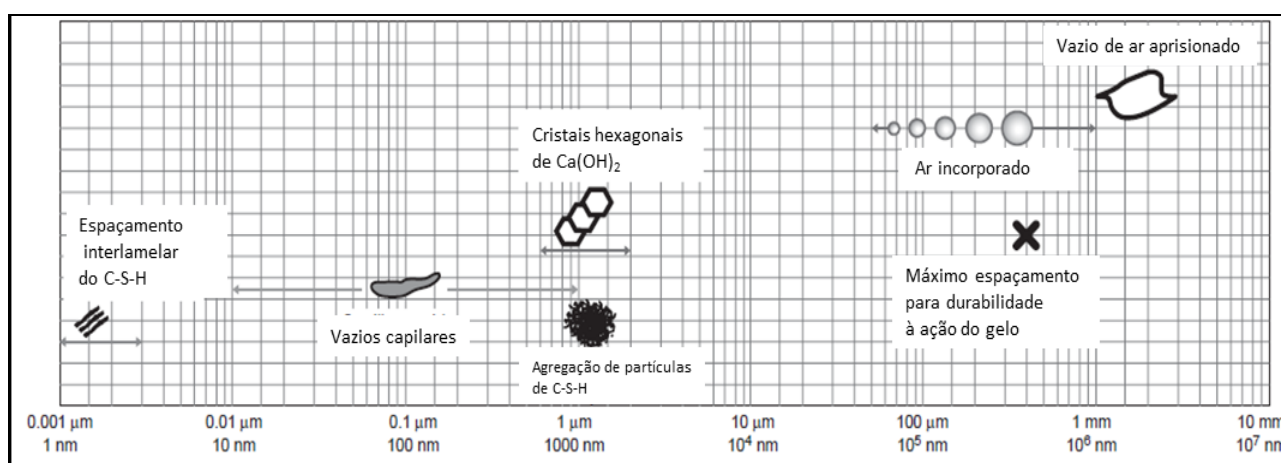


Figura 12: Dimensões dos sólidos e vazios da pasta endurecida, mostrados em escala logarítmica (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

De acordo com os pesquisadores, em pastas de cimento bem hidratadas e com baixa relação água/cimento, os vazios capilares podem variar entre 10 e 50 nm. Em pastas com alta relação água/cimento, nas primeiras idades de hidratação, os vazios capilares podem ser maiores, entre 3 e 5 µm. Os autores sugerem que os vazios capilares maiores que 50 nm, chamados de macro poros na literatura moderna, têm, provavelmente, mais importância na determinação da resistência e impermeabilidade características, ao passo que vazios menores que 50 nm, chamados de microporos, têm função importante na retração por secagem e na fluência. (MEHTA & MONTEIRO, 2008)

Sabe-se que a medida que o processo de hidratação se desenvolve, acontecem mudanças na microestrutura da pasta de cimento ou no concreto. “Nos primeiros minutos e nas primeiras horas, as mudanças são muito rápidas;

após a primeira semana, tornam-se mais lentas. No entanto, o processo de hidratação continua durante meses e até anos” (PAULON, 2002).

A Figura 13 mostra um esquema da evolução da hidratação da pasta de cimento.

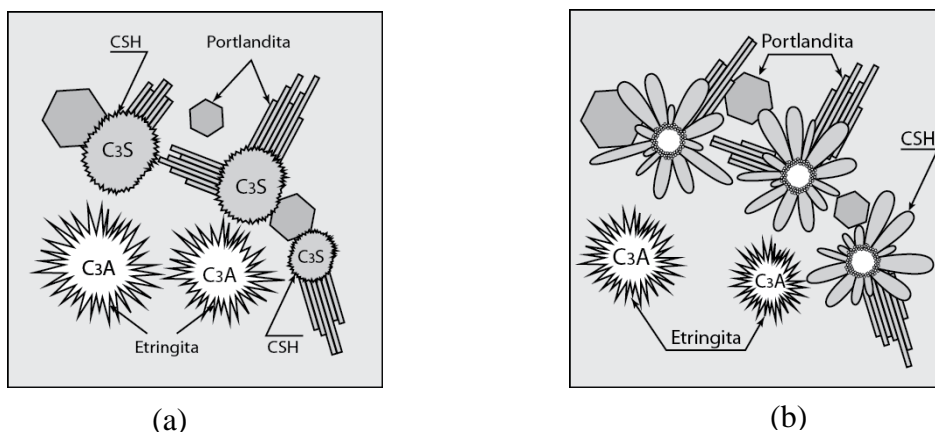


Figura 13: Hidratação da pasta de cimento (Fonte: OLIVIER<sup>9</sup>, 1981 apud PAULON, 2002): (a) Fase inicial. (b) Semanas após o início

O hidróxido de cálcio, conhecido como portlandita, constitui 20 a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada e tende a formar grandes cristais sob a forma de prismas hexagonais distintos. A morfologia dos cristais é bastante variável, pois depende de vários fatores, como o espaço disponível, temperatura de hidratação e impurezas existentes no sistema.

Os cristais podem se apresentar desde formas não definidas até pilhas de placas geometricamente definidas. A Figura 14 e Figura 15 mostram, respectivamente, a configuração microscópica da etringita e do hidróxido de cálcio (portlandita).

<sup>9</sup> Fonte: PAULON, 2002. OLIVIER, J. T. **Contribution à l'étude de l'hydratation de la pâte de ciment Portland au voisinage des granulats**. Toulouse, Tese. (PhD), Université de Toulouse, 1981.



Figura 14: Microscopia eletrônica da matriz com formação de cristais aciculares de etringita: (PAULON, 2002).



Figura 15: Microscopia eletrônica de poro preenchido com cristal hexagonal de hidróxido de cálcio (PAULON, 2002).

Alguns autores acreditam que a inserção de materiais finos ao concreto tais como pozolanas contribuem para uma melhor hidratação do cimento Portland.

De acordo com Neville (1997) esta contribuição deve-se à finura das partículas, e sua incorporação em compostos cimentícios resulta numa redução do tamanho dos poros da pasta de cimento hidratada.

Estudos recentes têm demonstrado que a porosidade é reduzida com a incorporação de nanotubos de carbono na matriz de cimento, bem como há diminuição do volume total de poros.

Isso foi comprovado por Li *et al.* (2005) que realizaram testes em argamassas contendo 0,5% de NTC e obtiveram uma redução de porosidade da ordem de 64% nas argamassas que continham o material, quando comparada à argamassa sem os nanotubos de carbono. Os autores evidenciaram ainda uma redução de 82% dos poros com diâmetro maior que 50 nm nas argamassas com os NTCs. Tais resultados mostraram que os NTCs agem como fíler nos vazios da matriz.



## 5 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as características dos materiais empregados, os métodos de ensaios utilizados na execução do trabalho, bem como o planejamento para realização do experimento.

Quatro traços de concreto foram preparados em misturador de eixo horizontal sendo um de referência sem os NTCs. A seguir foi feito o ensaio de abatimento de tronco de cone e moldados os corpos de prova. Os ensaios ocorreram após 28 dias em cura por imersão e temperatura controlada.

### 5.1 Delimitações da pesquisa

#### **Parâmetros fixados:**

- Teor de nanotubos de carbono (NTC) - A porcentagem adicionada de NTC foi de 0,30% em relação à massa de cimento. Esta delimitação foi feita baseando-se em estudos existentes, que indicam teor ótimo na faixa de 0,30% da massa do cimento (MELO *et al.*, 2010) e também devido à quantidade limitada de NTC disponível para realização dos ensaios.
- Relação a/c - Todos os concretos foram confeccionados com a relação a/c de 0,55. Este parâmetro foi fixado devido a sua grande influência nas propriedades do concreto. Desse modo, foi possível verificar a influência da adição dos NTCs nas propriedades mecânicas e na penetração de água e íons cloretos no concreto.
- Teor de aditivo superplastificante – foi utilizado o teor de 1% de aditivo. A única exceção foi o traço com os NTCs já dispersos. Neste caso, não foi utilizado aditivo visto que foi demonstrado, em estudo preliminar, que sua presença causa a aglutinação de partículas de

NTCs afetando a dispersão. Isto poderá ser observado no capítulo referente ao estudo de dispersão realizado.

### **Variáveis independentes:**

As variáveis independentes da pesquisa, fixadas para observar o reflexo nas variáveis dependentes (variáveis medidas) foram:

- Dispersão dos nanotubos de carbono - 1 – Referência (sem adição de NTC); 2 - Com dispersão por ultrassom (NTC previamente disperso em água e aditivo); 3 - Sem dispersão (pó adicionado ao cimento e misturado por meio de agitador mecânico); 4 - NTC disperso comercialmente (um líquido comprado com NTC já disperso, denominado Aquacyl) cujas características serão descritas no capítulo a seguir. A Figura 16 ilustra as variáveis independentes da pesquisa.

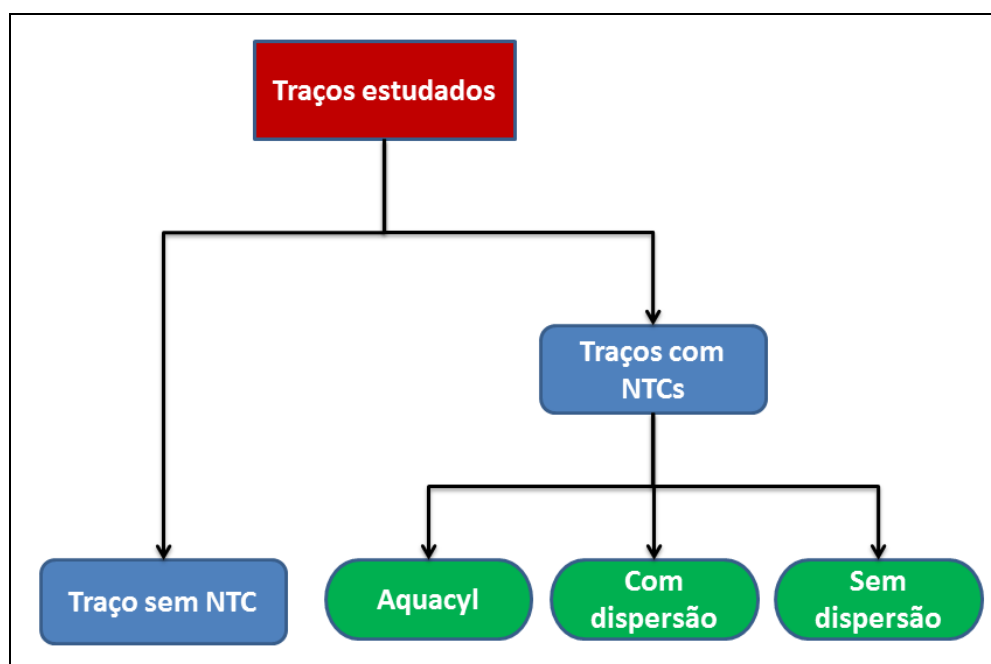


Figura 16: Variáveis independentes da pesquisa.

### **Variáveis Dependentes:**

São as variáveis medidas (de respostas), influenciadas pelas variáveis independentes. Neste estudo foram:

- Carga passante;
- Profundidade de penetração de cloretos;
- Absorção de água por imersão;
- Absorção de água por capilaridade;
- Penetração de água por permeabilidade;
- Resistência à compressão;
- Resistência à tração por compressão diametral.

## **5.2 Materiais empregados**

Para realização desta pesquisa deu-se preferência ao uso de materiais disponíveis em Curitiba - PR. A escolha por materiais locais, permitiu investigar a possibilidade do uso dos NTCs em concretos usualmente fabricados nesta cidade, conferindo assim um caráter prático à pesquisa.

A seguir, são apresentados os materiais usados na pesquisa bem como suas principais características físico-químicas.

### **5.2.1 Cimento**

O cimento utilizado foi o Cimento Portland CPV - ARI da empresa Cia. de Cimento Itambé, localizada em Balsa Nova, região metropolitana de Curitiba – PR. Este cimento possui maior valor de finura (Blaine) que outros produzidos pela mesma empresa e com isso adquire alta resistência inicial, fator este de grande importância na produção de concretos com alta resistência.

O uso deste cimento também minimiza retardamentos de pega, quando do emprego de aditivo e como não possui cinza pozzolânica e contém maior quantidade de clínquer em sua composição, elimina-se com isso mais uma variável do estudo, já que materiais pozzolânicos podem interagir com os NTCs e interferir nos resultados (CHAIPANICH et al., 2010).

As características químicas e físicas deste cimento estão expostas na Tabela 4 e foram disponibilizadas pelo fabricante. Os resultados correspondem ao dia 13/09/2011, em que o cimento foi expedido, e a massa específica média do cimento é 3,12 g/cm<sup>3</sup> (NBR NM 23/2001).

Tabela 4: Caracterização do cimento CP V – ARI usado na pesquisa.

2011	Químicos									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P. Fogo	CaO L.	R. Ins.	Eq. Alc.
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
13/09	4,12	18,34	2,52	59,72	5,35	3,05	3,2	1,49	0,63	0,62

2011	Físicos										
	Exp. Quente	Tempo de Pega (h:min)		Cons. Normal	Blaine	#	#	Resistência à Compressão (MPa)			
						200	325				
	mm	Início	Fim	%	cm <sup>2</sup> /g	%	%	1	3	7	28
								Dia	Dias	Dias	Dias
13/09	0,5	02:15	03:00	27,6	4370	0,10	2,80	23,40	37,60	42,70	51,10

### 5.2.2 Agregado miúdo

A areia empregada como agregado miúdo é uma areia natural proveniente da cidade de Balsa Nova-PR. Sua caracterização, conduzida de acordo com as normas nacionais, está apresentada na Tabela 5 e na Tabela 6.

A escolha por este tipo de agregado se deu em função da disponibilidade já que é amplamente comercializado por lojas de materiais de construção de Curitiba e Região Metropolitana.

Tabela 5: Resultados de ensaio de granulometria da areia.

GRANULOMETRIA DO AGREGADO MIÚDO						
Abertura da malha das peneiras (mm)	Massas retidas		NBR - 7211 Distribuição granulométrica Porcentagens retidas acumuladas			
	Média	Acumulada	Limites inferiores		Limites superiores	
	(%)	(%)	Zona útil	Zona ótima	Zona ótima	Zona útil
9,5	0	0	0	0	0	0
6,3	1	0	0	0	0	7
4,8	5	6	0	0	5	10
2,4	18	24	0	10	20	25
1,2	17	40	5	20	30	50
0,6	17	57	15	35	55	70
0,3	18	75	50	65	85	95
0,15	15	90	85	90	95	100
Fundo	10	100	100	100	100	100
Módulo de finura					2,92	
Dimensão máxima característica					4,8	mm
Massa Específica = 2,61 t/m <sup>3</sup>						

Tabela 6: Resultados de ensaios de areia.

Ensaio	Resultado	Método de Ensaio
Dimensão Máxima (mm)	4,8	NM 248/2001
Módulo de Finura	2,92	NM 248/2001
Material Pulverulento (%)	2,00	NM 46/2003
Massa Específica SSS (g/cm <sup>3</sup> )	2,61	NM 52/2009
Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,61	NM 52/2009
Massa Unitária Solta (g/cm <sup>3</sup> )	1,487	NM 45/2006
Absorção (%)	0,37	NBR 9777/1987
Impureza Orgânica (ppm)	< 300	NM 49/2001
Torrões de Argila (1%)	0,1	NBR 7218/1987

A areia enquadra-se na classificação de zona utilizável conforme a NBR 7211/2005 – Agregados para Concreto – Especificação.

### 5.2.3 Agregado Graúdo

Empregou-se para a produção do concreto uma brita oriunda da britagem de granito. A escolha por este material se deve à facilidade de obtenção na região de Curitiba, pois este é utilizado por parte das concreteiras

locais. O agregado graúdo escolhido para a pesquisa está em conformidade com a norma da ABNT NBR 7211/2005 – Agregados para concreto – Especificação.

O agregado graúdo inicialmente foi lavado para retirada de impurezas e materiais pulverulentos que por ventura estivessem aderidos à sua superfície e após isto, seco em estufa até adquirir a constância de massa.

Sua caracterização foi conduzida de acordo com a normalização nacional e está representada na Tabela 7 e na Tabela 8.

Tabela 7: Resultados de ensaio de granulometria do agregado graúdo.

GRANULOMETRIA DO AGREGADO GRAÚDO		
Abertura da malha das peneiras (mm)	Massas retidas	
	Média	Acumulada
	(%)	(%)
38,1	0	0
25	0	0
19	3	3
12,5	45	48
9,5	28	77
6,3	21	98
4,8	1	99
2,4	1	100
Fundo	0	100
Massa Específica = 2,62 t/m <sup>3</sup>		

A granulometria do agregado graúdo enquadra-se entre os limites normativos das peneiras 4,8 / 12,5 e 9,5 / 25, na denominação comercial antiga, trata-se de uma brita 1.

Tabela 8: Resultados de ensaios do agregado graúdo.

Ensaio	Resultado	Método de Ensaio
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,62	NM 52
Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,61	NM 52
Massa Unitária Solta (g/cm <sup>3</sup> )	1,348	NM 45

### 5.2.4 Nanotubos de carbono

Os NTCs utilizados nesta pesquisa foram adquiridos da empresa Nanocyl SA, localizada na Bélgica. O valor pago pelo produto em pó foi 120 euros por quilo e pelo produto disperso em líquido foi 40 euros por litro contendo 3% de NTC em massa na dispersão, ou seja, com 30 g por litro. Tratam-se de NTCs de paredes múltiplas sintetizados pelo método de deposição química a vapor ou também chamado CVD - *Chemical Vapor Deposition*. Comercialmente os produtos são especificados com os nomes de NC 7000 e AQUACYL 0301, respectivamente. A Figura 17 mostra uma imagem deste material com o emprego da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

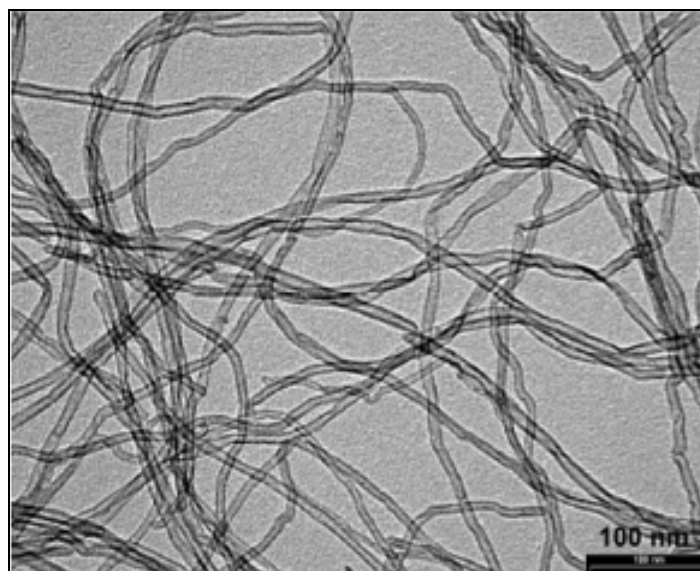


Figura 17: Imagem produzida a partir do MEV dos nano tubos de carbono de paredes múltiplas produzidos pela Nanocyl SA (Nanocyl SA).

Suas características e sua composição constam na Tabela 9 e na Tabela 10.

Tabela 9: Caracterização do NTC fornecida pelo fabricante.

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR
Diâmetro médio	nanômetros	9,5
Comprimento médio	mícron	1,5
Pureza do carbono	%	90
Óxido metálico	%	10
Área superficial	m <sup>2</sup> /g	250-300
Densidade Média	g/l	60

Tabela 10: Composição do produto fornecida pelo fabricante.

COMPOSIÇÃO	
COMPONENTES	% (peso)
Grafite sintetizada (NTC)	90%
Óxido de cobalto	< 1%
Outros	9%

O produto Aquacyl, consiste nos NTCs com as características já citadas, no entanto dispersos em um surfactante iônico que confere a dispersão e estabilidade em meio aquoso. O produto exato e a técnica empregados para a dispersão do Aquacyl não é informada pelo fabricante por ser considerado um segredo industrial da Nanocyl SA.

### 5.2.5 Aditivo Super plastificante

Para a realização do experimento, foi utilizado um aditivo superplastificante à base de policarboxilato<sup>10</sup>.

O aditivo usado na realização do experimento foi o Tec Flow 8000 da empresa Rheoset. É constituído por polímeros de éteres carboxílicos modificados, numa faixa de concentração da ordem de 49 %. Ele atende aos requisitos da norma ASTM C 494/2011 (TIPO A e F), ASTM 1017/1998, NBR 11768/2011.

Algumas de suas propriedades podem ser visualizadas na Tabela 11.

Tabela 11: Informações do aditivo super plastificante fornecidas pelo fabricante.

Dosagem Recomendada (sob massa do cimento)	pH (ABNT 10908)	Massa específica (ABNT 10908)
0,3% a 2%	5,5 ± 1,0	1,10 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup>

<sup>10</sup> Os policarboxilatos são macromoléculas utilizadas como dispersantes de alta eficiência em composições cimentícias reduzindo a viscosidade das suspensões e minimizando a quantidade de água utilizada para o processamento. Estes tipos de aditivos são considerados muito eficientes por promoverem estabilização eletroestérica devido a grupos funcionais que geram cargas elétricas e se adsorvem na superfície das partículas e suas cadeias poliméricas laterais apolares (MEHTA E MONTEIRO, 2008).



Um dos motivos pela escolha deste aditivo foi o fato de que ele é composto por polímeros de éter carboxílico com baixo pH. Como pesquisas anteriores demonstraram a funcionalização dos NTCs por ácidos, acredita-se que o baixo pH do aditivo seja um aliado na dispersão dos NTCs (BATISTON *et al.*, 2010; LI *et al.* 2004; MELO *et al.* 2010).

### 5.3 Moldagens, proporcionamentos de materiais e forma de mistura

Na parte de experimentação com concreto foi fixado um traço de referência, REF (sem a adição de NTCs), para permitir a comparação deste com os concretos com a adição de NTCs, e as séries AQUA, CD e SD. As dosagens estabelecidas podem ser observadas na Tabela 12. Deve-se notar que o teor de NTC em relação à massa de cimento foi mantida em 0,3% para todas as dosagens.

Tabela 12: Traços e proporcionamentos utilizados para a confecção dos concretos.

TRAÇO	CIMENTO	NTC*	AREIA	BRITA	$\alpha$	C	a/c	ADITIVO*
	(kg)	(g)	(kg)	(kg)	%	(kg/m <sup>3</sup> )		(g)
<b>TRAÇO UNITÁRIO</b>	<b>1,00</b>	<b>0,30%</b>	<b>2,25</b>	<b>2,75</b>			<b>0,55</b>	<b>1%</b>
<b>REF</b>	10,9	0	24,4	29,8	58	352	0,55	108,5
<b>AQUA</b>	10,9	32,55	24,4	29,8	58	352	0,55	0
<b>CD</b>	10,9	32,55	24,4	29,8	58	352	0,55	108,5
<b>SD</b>	10,9	32,55	24,4	29,8	58	352	0,55	108,5

\*em relação à massa do cimento

A nomenclatura empregada se refere ao REF, como traço de referência sem os nanotubos de carbono; ao AQUA, como o traço preparado com o produto AQUACYL AQ0301 (nome comercial do produto pela Nanocyl SA.) que contém os NTCs já dispersos em meio aquoso; ao CD, como ao traço com a inserção dos nanotubos de carbono e aditivo (com dispersão prévia em água e aditivo); e ao SD, ao traço contendo apenas o NTC adicionado em pó (sem a

pré dispersão no aditivo e sem aplicação da sônificação – misturado apenas com hélice misturadora acoplada à uma furadeira).

Uma questão a ser tratada no trabalho, é como promover eficientemente a dispersão dos nanotubos no laboratório. A definição da melhor dispersão será apresentada no Capítulo 6 referente a resultados, onde foram comparados vários tipos de dispersão e a escolha foi auxiliada pelo emprego da ferramenta de análise hierárquica.

A relação água/cimento usada neste trabalho foi fixada em 0,55. Considera-se este o valor limite especificado pela NBR 6118/2003 para aplicação de concretos em ambientes marinhos. O consumo de cimento para os traços da Tabela 18 é de 352 kg por m<sup>3</sup> de concreto e foi proposto de forma a respeitar o consumo preconizado pela NBR 12655/2006, para concretos com condição de preparo C, e enquanto não se conhece o desvio-padrão. Neste caso exige-se para os concretos de classe C15 o consumo mínimo de 350 kg de cimento por metro cúbico.

Para a realização dos ensaios foram feitas 4 misturas na betoneira, uma para cada traço. Cada betonada foi suficiente para a moldagem de todos os corpos de prova, totalizando 14 cilindros 10cm x 20cm para ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, absorção por capilaridade, pelo cachimbo e por imersão e migração de cloretos e 1 corpos de prova cilíndricos 15cm x 30cm para realização do ensaio de permeabilidade à água.

A Tabela 13 mostra uma visão geral do plano do experimento indicando os tipos de ensaios realizados, tamanho e quantidade de corpos de prova em cada caso.

Tabela 13: Ensaios e quantidades de corpos de prova de concreto.

QUANTIDADE DE CORPOS DE PROVA		
Ensaios	Corpos de prova (cm)	
Traço REF	10x20	15x30
Resistência à compressão	6	---
Tração por compressão diametral	6	---
Permeabilidade	---	1
Migração de cloretos e absorção pelo cachimbo	2 (6 fatias)	---
Absorção capilar e por imersão	2	---
Traço AQUA	Corpos de prova	
Resistência à compressão	6	---
Tração por compressão diametral	6	---
Permeabilidade	---	1
Migração de cloretos e absorção pelo cachimbo	2 (6 fatias)	---
Absorção capilar e por imersão	2	---
Traço CD	Corpos de prova	
Resistência à compressão	6	---
Tração por compressão diametral	6	---
Permeabilidade	---	1
Migração de cloretos e absorção pelo cachimbo	2 (6 fatias)	---
Absorção capilar e por imersão	2	---
Traço SD	Corpos de prova	
Resistência à compressão	6	---
Tração por compressão diametral	6	---
Permeabilidade	---	1
Migração de cloretos e absorção pelo cachimbo	2 (6 fatias)	---
Absorção capilar e por imersão	2	---
<b>Total</b>	<b>64</b>	<b>4</b>

### 5.3.1 Preparo dos concretos

Os concretos foram confeccionados em betoneira de eixo horizontal com 145 litros de capacidade e sua confecção se deu de acordo com as seguintes etapas:

➤ Traço REF:

- 1 – Pesar os materiais componentes.

2 – Imprimir a betoneira com argamassa na proporção de 1:3 (cimento:areia) e relação água/cimento de 0,55.

3 – Inserir a brita e metade da água de amassamento e misturar por 10 segundos.

4 – Adicionar o cimento e misturar por 30 segundos.

5 – Adicionar o aditivo e metade da água de amassamento restantes e misturar por 1 minuto.

6 - Colocar a areia e misturar por 2 minutos.

5 – Parar e raspar a betoneira com colher de pedreiro a fim de retirar argamassa grudada nas paredes do equipamento e misturar por mais 3 minutos.

➤ Traço AQUA:

1 – Pesar os materiais componentes.

2 – Imprimir a betoneira.

3 – Inserir a brita e metade da água de amassamento e misturar por 10 segundos.

4 – Adicionar o cimento e misturar por 30 segundos.

5 – Adicionar a solução com NTCs já dispersos (Aquacyl) e metade da água de amassamento restantes e misturar por 1 minuto.

6 - Colocar a areia e misturar por 2 minutos.

5 – Parar e raspar a betoneira com colher de pedreiro a fim de retirar argamassa grudada nas paredes do equipamento e mistura por mais 3 minutos.

➤ Traço CD:

1 – Preparar a solução de água, aditivo e NTCs e submeter a sonificação por 1h.

1 – Pesar os materiais componentes.

2 – Imprimir a betoneira.

3 – Inserir a brita e metade da água de amassamento e misturar por 10 segundos.

4 – Incluir o cimento e misturar por 30 segundos.

5 – Adicionar a solução com NTCs e metade da água de amassamento restantes e misturar por 1 minuto.

6 - Colocar a areia e misturar por 2 minutos.

5 – Parar e raspar a betoneira com colher de pedreiro a fim de retirar argamassa grudada nas paredes do equipamento e misturar por mais 3 minutos.

➤ Traço SD:

1 – Pesar os materiais componentes.

2 – Em um recipiente, adicionar o cimento e os NTCs em pó. Com a ajuda de um agitador mecânico composto por hélice misturadora (Figura 18) efetuar a mistura dos componentes ligando o equipamento em velocidade baixa por 5 minutos.

3 – Imprimir a betoneira.

4 – Inserir a brita e metade da água de amassamento e misturar por 10 segundos.

5 – Incluir o cimento com os NTCs e misturar por 30 segundos.

5 – Adicionar o aditivo e metade da água de amassamento restantes e misturar por 1 minuto.

6 - Colocar a areia e misturar por 2 minutos.

5 –Parar e raspar a betoneira com colher de pedreiro a fim de retirar argamassa grudada nas paredes do equipamento e misturar por mais 3 minutos.

Logo após o término do preparo das misturas, foi realizado o ensaio de abatimento de tronco de cone (segundo a NBR NM 67/1998), e retornou-se o concreto para a betoneira para efetuar a mistura por mais 2 minutos a fim de prepará-lo para as moldagens dos corpos de prova.

Para a homogeneização mecânica dos NTCs em pó ao cimento, utilizou-se um misturador elétrico composto por uma haste de mistura que pode ser observada na Figura 18.

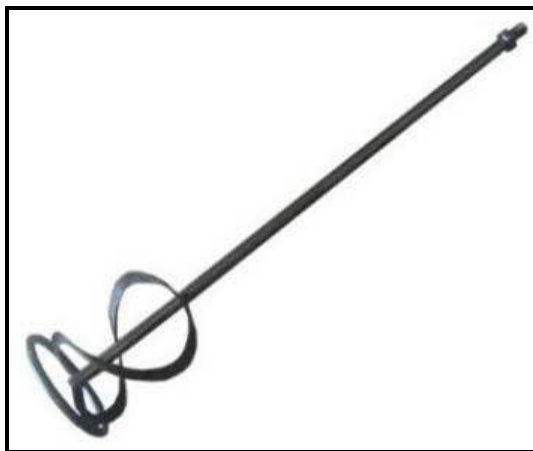


Figura 18: Haste utilizada para a mistura dos NTCs ao pó de cimento.

A realização dos ensaios se deu após 28 dias contados a partir da confecção dos corpos de prova. Foram utilizados moldes com diâmetros de 15 cm e 10 cm e altura de 30 cm e 20 cm, respectivamente. Após a moldagem dos corpos de prova estes foram submetidos à cura submersa com temperatura controlada em  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  conforme NBR 5738/2003. Após o período de cura, os corpos de prova foram preparados para os respectivos ensaios programados na pesquisa.

Em todos os corpos de prova utilizou-se filmes plásticos na superfície durante as primeiras 24 h, visto que auxiliam na redução da evaporação da água.

### 5.3.2 Preparo da solução para o traço CD

Para o preparo da solução a ser utilizada para a confecção do traço CD, fez-se a adição dos NTCs à água com o aditivo superplastificante e seguiu-se com a sonificação. A Figura 19 mostra a pesagem do aditivo e dos NTCs na forma de pó em balança eletrônica de precisão.

Inicialmente calculou-se a porcentagem de aditivos de acordo com o consumo total de cimento a ser utilizado no experimento. A dosagem utilizada foi de 1% em relação à massa do cimento. Em seguida, procedeu-se ao cálculo da porcentagem de NTCs também em relação à massa do cimento (0,3% de NTCs). Depois, seguiu-se com a mistura em 500 ml em água e aplicação de ondas ultrassônicas a solução aquosa formada.



Figura 19: a) Detalhe da dosagem do aditivo. b) NTC em pó.

Para isto utilizou-se o equipamento de ultrassom de baixa frequência, modelo 0-14 C/I do fabricante Thornton Inpec Eletrônica S.A. com frequência

nominal 40 kHz e potência 100W da PUC-PR. O tempo de aplicação das ondas foi de 1 hora e durante a aplicação tomou-se o cuidado de manter a temperatura da água variando entre 20 e 30 °C. trocando a água do equipamento a medida que a temperatura excedia 30 °C. A solução foi utilizada em aproximadamente 30 minutos após a sonificação. O equipamento pode ser observado na Figura 20. Este método e proporções se baseiam em um estudo preliminar focado apenas na escolha do melhor tipo de dispersão, que consta no início do capítulo de resultados.

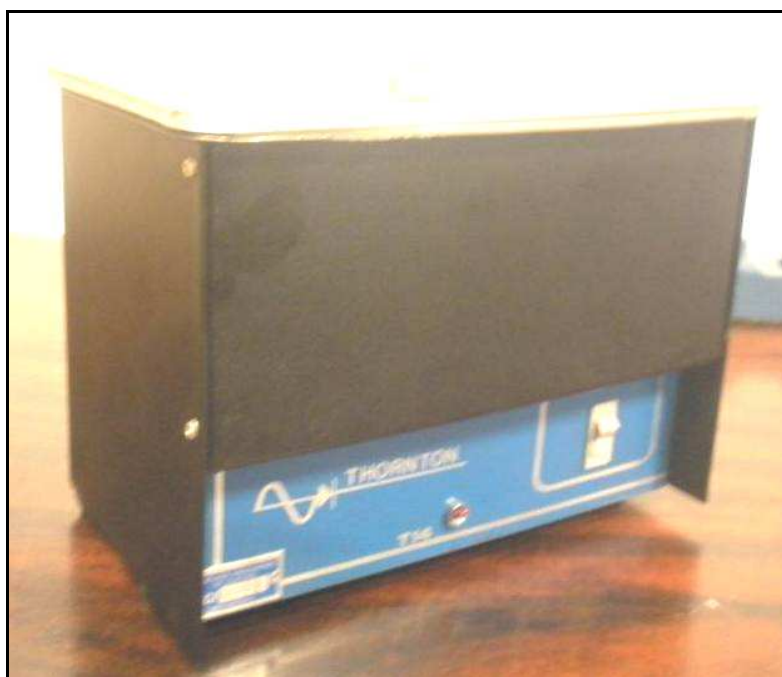


Figura 20: Ultra som utilizado na pesquisa.

## 5.4 Métodos de ensaios no estado endurecido

A seguir são especificados os métodos de ensaio utilizados na realização do experimento. Todos os ensaios foram realizados com base em normas técnicas específicas. O ensaio de migração de cloretos foi realizado baseando-se na norma ASTM C 1202/2005 devido à inexistência de norma específica no Brasil.



### 5.4.1 Ensaio de resistência à compressão

A resistência à compressão é uma das principais propriedades mecânicas para avaliar concretos de cimento Portland. Valores abaixo do esperado de resistência indicam que o concreto, apresenta problemas em sua estrutura, que podem vir desde a sua dosagem, confecção, utilização de materiais inadequados até uma má formação interna da estrutura por falta de adensamento ou por ausência de cura, por exemplo. A realização deste ensaio pode ser visualizada na Figura 25.

A moldagem de corpos de prova foi executada de acordo com a norma da ABNT NBR 5738/2003. Foram utilizados moldes cilíndricos de Ø 10 x 20 cm e o adensamento foi executado manualmente com haste de adensamento.

As faces de aplicação de carga dos corpos de prova (topos inferior e superior) foram rematadas de acordo com o prescrito pela NBR 5738/2003. Para esta preparação utilizou-se uma retifica fabricada pela Solotest que pode ser observada na Figura 21. A mesma encontra-se instalada no laboratório de concreto da PUC-PR. Quando se utiliza este equipamento mecânico promove-se a remoção de uma fina camada do topo do corpo de prova de concreto. Isto pode ser observado na Figura 24.



Figura 21: Retífica para preparação de topo dos corpos de prova.

A prensa usada no ensaio de resistência à compressão é um equipamento da Marca EMIC, modelo NUE 100, com capacidade de carga de 200 t e cuja aferição foi realizada dia 10 de junho de 2011. Esta máquina encontra-se no laboratório de concreto da PUC-PR e pode ser observada na Figura 22.



Figura 22: Prensa utilizada nos ensaios.

O ensaio de compressão dos corpos de prova cilíndricos foi realizado conforme a norma da ABNT NBR 5739/2007.

Na Figura 23, pode-se observar a disposição dos corpos de prova onde é possível notar a diferença de tonalidade existente entre os concretos. Nota-se que os concretos contendo os NTCs são mais escuros que o concreto de referência.



Figura 23: Preparação dos corpos de prova na retífica.



Figura 24: Corpo de prova retificado.



Figura 25: Realização do ensaio de resistência à compressão.

#### 5.4.2 Ensaio de resistência à tração por compressão diametral

A mesma prensa apresentada anteriormente foi utilizada para o ensaio de resistência à tração por compressão diametral, realizado de acordo com a NBR 7222/2011. A execução deste ensaio pode ser visualizada na Figura 26.

Este ensaio tem como objetivo avaliar a resistência à tração nos concretos estudados mediante a aplicação de uma carga de compressão diametral ao corpo de prova.

Devido ao fato de pesquisas anteriores relatarem a elevação da resistência à tração dos compósitos cimentícios a partir da adição de nanotubos de carbono, escolheu-se esse ensaio como subsídio para avaliar o comportamento do concreto a este tipo de esforço e mensurar o efeito dos NTCs.

Para o cálculo da tração por compressão diametral utilizou-se a Equação 1:

$$f_{t,D} = \frac{2.P}{\pi.d.L}$$

Equação 1: Cálculo da tração por compressão diametral

Onde:

$P$  = carga máxima aplicada, kN;

$d$  = diâmetro do corpo-de-prova, mm;

$L$  = altura do corpo-de-prova, mm.



Figura 26: Ruptura à tração por compressão diametral

### 5.4.3 Ensaio de permeabilidade á água

A permeabilidade é uma das propriedades que podem influir na durabilidade de uma estrutura. De acordo Pacelli (1997), a facilidade de penetração de água acontece preferencialmente na região de interface pasta-agregado. O ensaio de permeabilidade foi conduzido com base na NBR 10786/1989, que determina o coeficiente de permeabilidade do concreto endurecido através da percolação de água sob pressão.

O coeficiente de permeabilidade à água expressa a velocidade de percolação de água no concreto, definido a partir da Lei de Darcy, aplicável a fluxos de fluido viscoso, em meio poroso, em regime laminar e permanente com a vazão de água numa direção, submetida a um gradiente de pressão, que atravessa uma seção do concreto. De acordo com a norma, o coeficiente de permeabilidade deve ser calculado pela expressão descrita na Equação 2 :

$$K = \frac{Q \cdot L}{A \cdot H}$$

Equação 2: Coeficiente de permeabilidade

Onde:

K = coeficiente de permeabilidade (cm/s);

Q = vazão de entrada (cm<sup>3</sup>/s);

L = altura do corpo de prova (cm);

A = área da seção transversal do corpo de prova (cm<sup>2</sup>);

H = altura da coluna d'água correspondente à pressão utilizada (cm).

A vazão “Q” utilizada nos cálculos deve ser determinada traçando-se uma tangente à curva no trecho de fluxo uniforme conforme observado na Equação 3:

$$Q = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}$$

Equação 3: Cálculo da Vazão de água

Onde:

Q = vazão de entrada (cm<sup>3</sup>/s);

V1 = volume acumulado de água medido na entrada, no início do fluxo uniforme (cm<sup>3</sup>);

V2 = volume acumulado de água medido na entrada, após o período de fluxo uniforme (cm<sup>3</sup>);

T1 = tempo que pode ser adotado como início de fluxo uniforme, sendo, no mínimo 250 horas mais metade do tempo requerido para início da vazão de saída (s);

T2 = tempo de duração do ensaio, da ordem de 500 horas.

Para este ensaio utilizou-se o permeâmetro do Laboratório de Materiais e Estruturas LAME-LACTEC localizado no Centro Politécnico da UFPR, que pode ser observado na Figura 27.





Figura 27: Permeâmetro do LAME-LACTEC.

Para este ensaio foram moldados corpos de prova cilíndricos de  $\varnothing 15 \times 30$  cm, que foram inicialmente cortados para evitar o efeito da exsudação e/ou carbonatação de modo a utilizar os 159 mm centrais dos corpos de prova.

As superfícies dos corpos de prova foram então preparadas por meio da aplicação de impermeabilizante a base de asfalto e breu e inseridas no equipamento previamente regulado para o experimento. Na Figura 28, Figura 29 e Figura 30, tem-se a sequência de montagem do ensaio, conforme preconizado pela norma NBR 10786/1989 e prescrito por Pacelli (1997).

Antes do acoplamento da tampa da campânula é colocada uma manta de algodão ou estopa, Figura 28c, com espessura aproximada de 1,0 cm, na face superior dos corpos de prova para que sejam filtradas possíveis impurezas contidas na água.



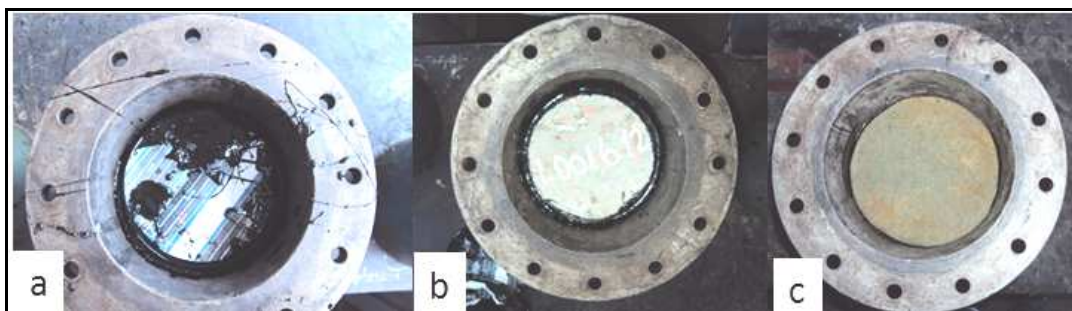


Figura 28: a) Preparação da campânula, b) Inserção corpo de prova na campânula, c) Inserção da manta de algodão.

Sobre a manta de algodão é colocada uma camada única de cascalho que passe na peneira 9,5 mm e que fique retido na peneira 4,8 mm. Sobre esta é colocada nova camada de brita que passe na peneira de 50 mm e fique retido na peneira de 38 mm.

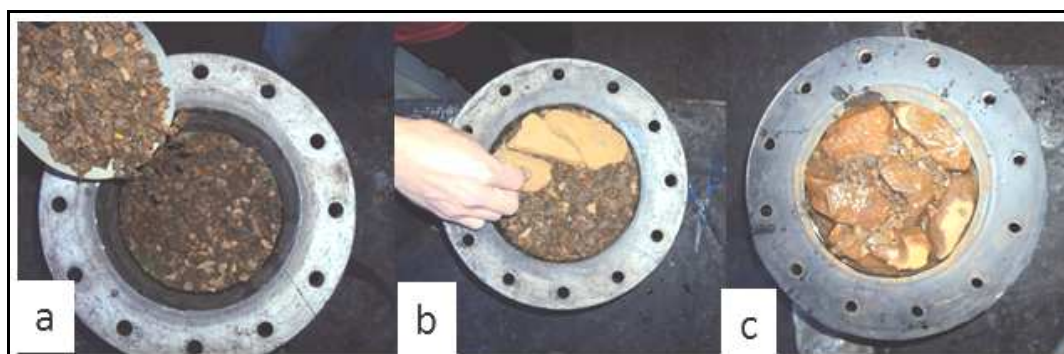


Figura 29: a) Colocação do cascalho sobre a manta, b) colocação de brita sobre camada de cascalho, c) camadas prontas para o ensaio.

A pressão do ensaio deve ser aplicada lentamente, levando no mínimo 30 minutos para ser atingida. Tal cuidado objetiva produzir a acomodação do material impermeabilizante. A pressão de ensaio adotada é de 2,1 MPa (valor adotado nos ensaios do Bureau of Reclamation). As primeiras horas de ensaio devem ser cuidadosamente acompanhadas verificando-se se está ocorrendo a percolação de água pelas laterais do cilindro. Caso isto aconteça, o sistema de vedação deverá ser refeito. Na Figura 30 observa-se o equipamento montado para início da operação.

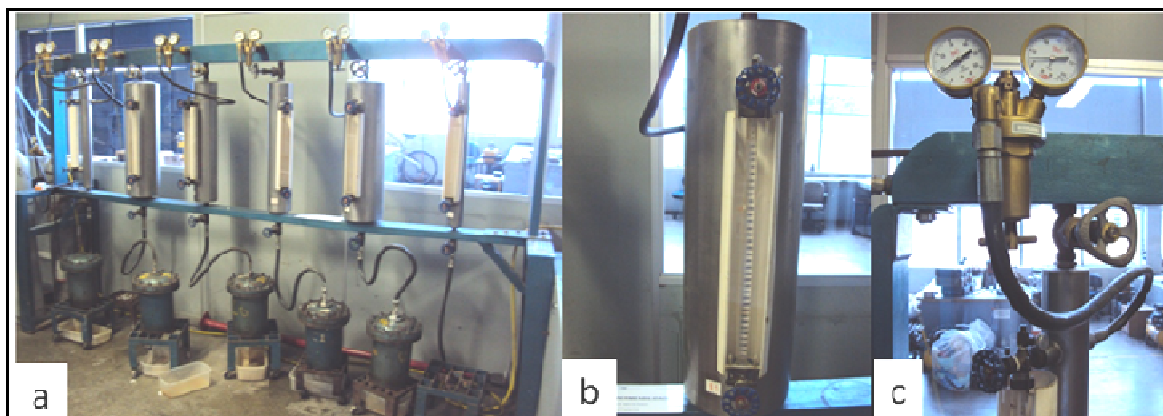


Figura 30: a) Equipamento montado para realização do ensaio, b) Detalhe do tubo de leitura, c) Detalhe do medidor de pressão.

#### 5.4.4 Ensaio de migração de cloretos pela ASTM C 1202/2005

De acordo com Medeiros (2008), o ensaio de migração de cloretos é utilizado para produzir uma informação qualitativa sobre a difusão de cloretos no concreto, evitando assim a necessidade de execução do ensaio de difusão que é muito mais prolongado.

O procedimento do ensaio utilizado foi o preconizado pela ASTM C 1202/2005 que consiste em submeter fatias de 50 mm de espessura, extraídas de corpos de prova cilíndricos de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura, ao ensaio de migração de cloretos. O ensaio é produzido com a aplicação de uma voltagem de 60V ao longo de 6 horas com a medida da corrente passante a cada 30 minutos.

Embora a maioria dos pesquisadores adote a retirada de uma única fatia central de cada corpo de prova para o ensaio de migração, neste trabalho foram extraídas três fatias centrais. Esta prática está fundamentada no trabalho de Medeiros, Hoppe Filho e Helene (2009) que comprovou estatisticamente que a retirada de três fatias de um mesmo corpos de prova não compromete a precisão dos resultados. O motivo que reforça esta prática neste estudo é a limitação da quantidade de nanotubos de carbono para a pesquisa, de modo

que a retirada das três fatias centrais reduz a quantidade de corpos de prova necessária para o ensaio.

Após o corte dos corpos de prova, cada fatia foi selada lateralmente com silicone prosseguindo com o procedimento de saturação das amostras com o uso de vácuo e imersão, conforme a ASTM C 1202/2005. Na câmara catódica colocou-se uma solução aquosa com 3% de NaCl e na câmara anódica uma solução de NaOH 0,3N. A Figura 31 apresenta um esquema detalhado da célula de migração empregada e a Figura 32 e Figura 33 mostram os detalhes do ensaio em execução.

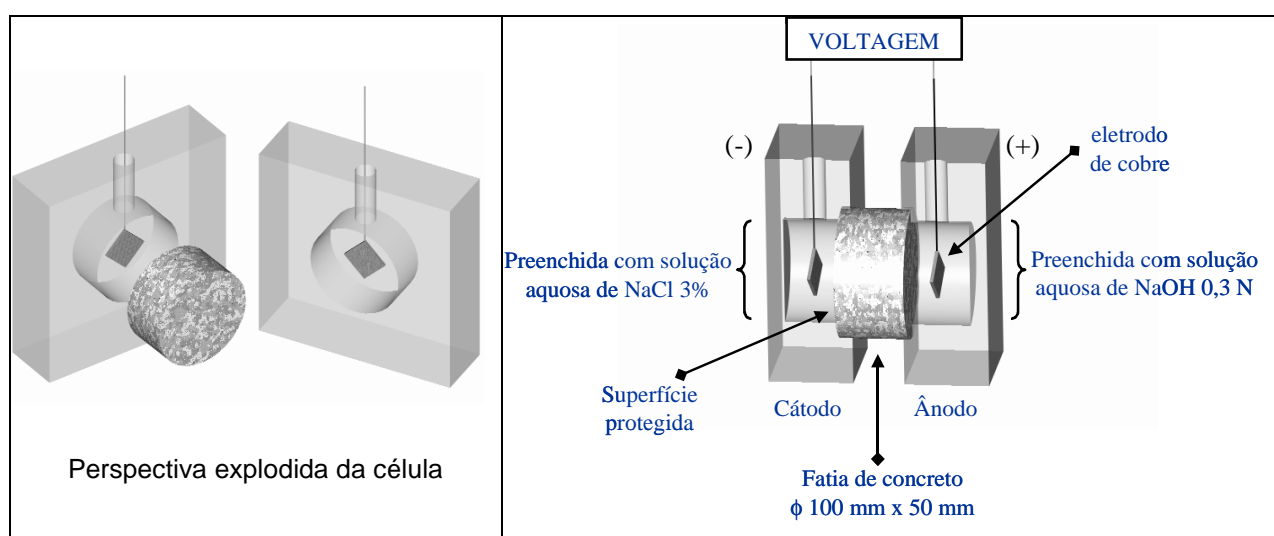


Figura 31: Esquema da célula de migração empregada (Medeiros, 2008).

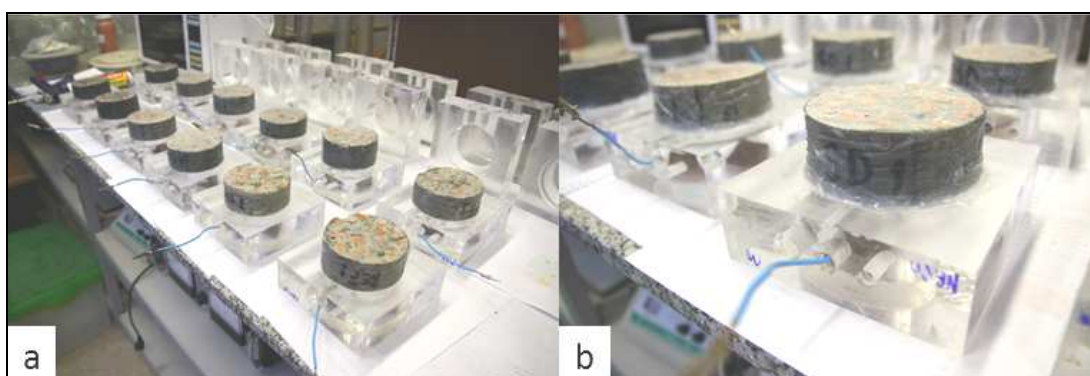


Figura 32: a) Montagem das células de migração, b) Detalhe da célula.

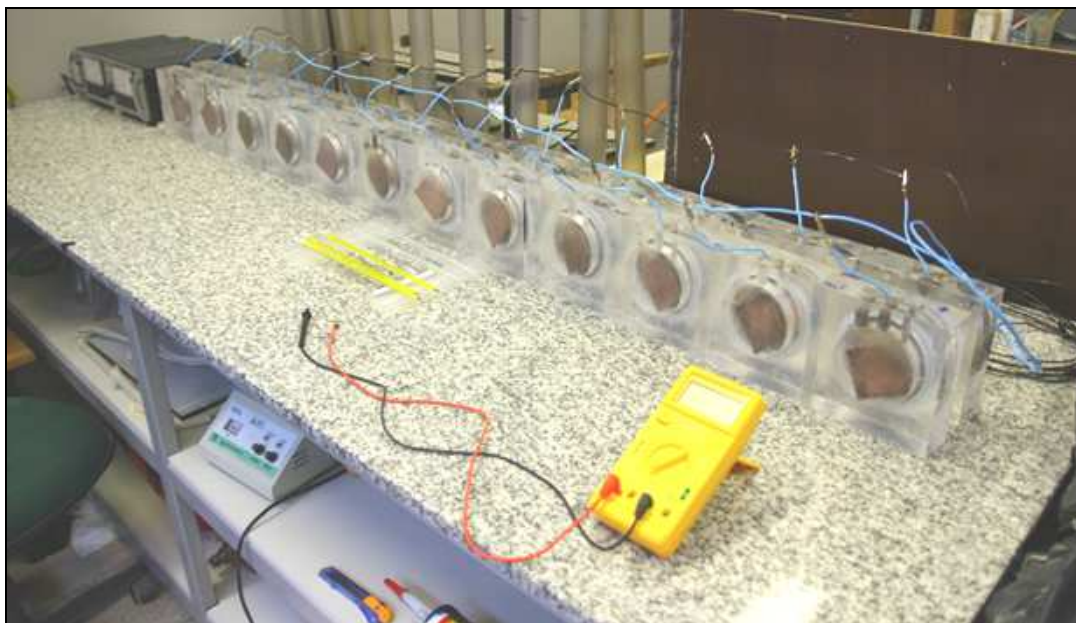


Figura 33: Ensaio de migração em execução.

Com as leituras de corrente passante, em miliAmperes, ao longo do tempo, em minutos, se obtém uma curva tal qual a representada na Figura 34, obtendo-se a carga passante ao longo de 6 horas em A/s ou Coulomb (C). Este valor de carga passante é diretamente proporcional à susceptibilidade a penetração dos íons cloretos no concreto ensaiado.

O resultado do ensaio é a integral que representa a área entre a curva e o eixo x (área hachurada na Figura 34).

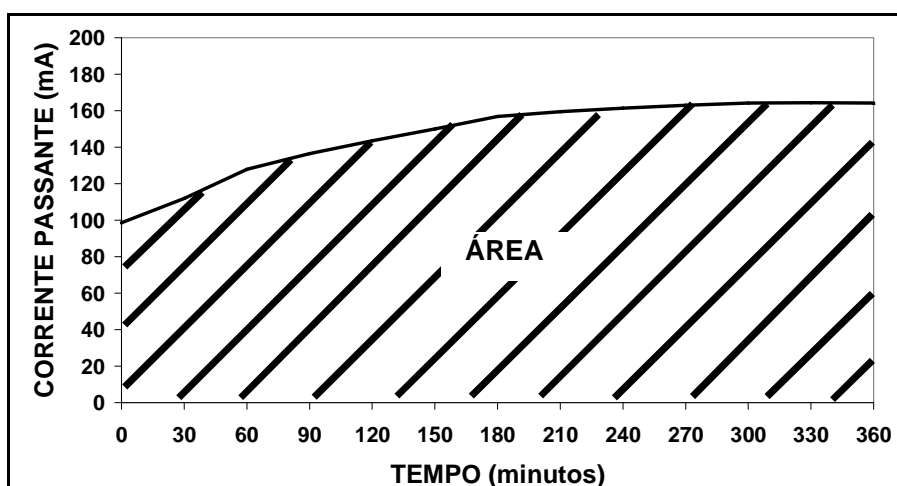


Figura 34: Curva ilustrativa da variação da corrente ao longo do tempo (Medeiros, 2008).



Após o término do ensaio de migração prescrito pela ASTM C 1202/2005, as fatias do ensaio foram fraturadas no sentido do fluxo de cloretos e uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M foi aspergida na superfície recém fraturada.

Como demonstrado por Medeiros (2008) este procedimento causa a formação de duas regiões bem definidas, uma esbranquiçada e outra marrom. Sendo a região esbranquiçada formada devido a precipitação de  $\text{AgCl}$ , e conseqüentemente, representa a região que contém cloretos. A marrom corresponde à região livre de cloretos.

É importante citar que a região esbranquiçada corresponde ao local com cloretos livres ou solúveis em água, ou seja, a medida se refere a frente de penetração de cloretos livres desconsiderando os cloretos fixos (MECK, SIRIVIVATNANON, 2003 apud Medeiros, 2008). A Figura 35 ilustra este tipo de leitura sendo executada no ensaio.

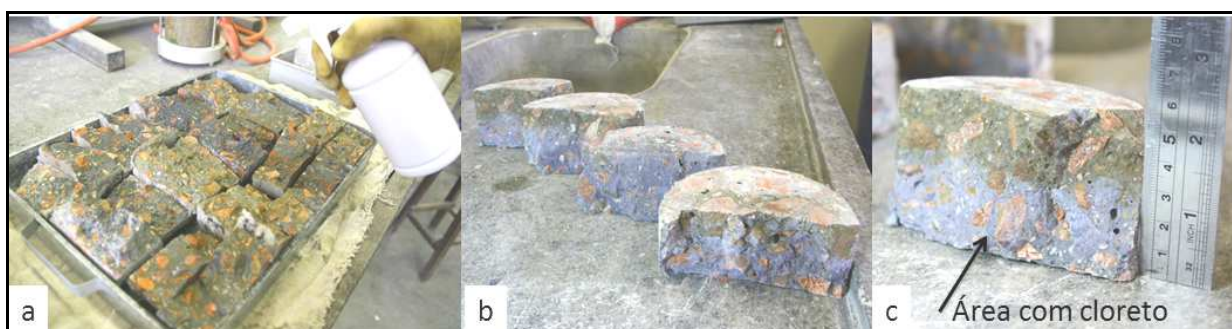


Figura 35: a) Aspersão da solução; b) Comparação entre os corpos de prova; c) Medida da profundidade de penetração de cloretos.

O ensaio de migração de cloretos foi realizado no Laboratório de Durabilidade do Concreto do Departamento de Construção Civil da UFPR, (Duracon – PPGECC).

#### 5.4.5 Ensaio de absorção de água por capilaridade.

O ensaio de absorção foi adotado neste trabalho porque se considera que a penetração de água no concreto tem dois efeitos de grande importância;

os cloretos ingressam no concreto usando a água como veículo e a corrosão é um processo que precisa de um eletrólito para se desenvolver. Deste modo, qualquer tratamento que restrinja o acesso de água para o interior do concreto irá interferir na cinética do processo de corrosão.

O ensaio foi realizado com base na norma NBR 9779/1995, que prescreve o método para determinação da absorção de água, através da ascensão capilar, de argamassa e concreto endurecidos.

A amostra foi constituída por dois corpos de prova para cada traço de concreto, secos em estufa por 3 dias na temperatura de 70 graus Celsius. O equipamento de absorção foi nivelado e o fluxo de água e vazão foram regulados para que se mantivesse a altura da lamina d'água em 5 mm. Antes de inserir os corpos de prova na água, estes tiveram suas laterais impermeabilizadas com silicone para evitar que possíveis desregulagens no equipamento pudessem influenciar nos resultados.

A absorção de água por capilaridade é expressa em g/cm<sup>2</sup> e calculada dividindo o aumento de massa pela área da seção transversal da superfície do corpo de prova em contato com a água, de acordo com a Equação 4.

$$C = \frac{A - B}{S}$$

Equação 4: Cálculo da absorção de água por capilaridade

Onde:

C = absorção de água por capilaridade, em g/cm<sup>2</sup>;

A = massa do corpo de prova que permanece com uma das faces em contato com a água durante um período de tempo especificado, em g;

B = massa do corpo de prova seco, assim que este atingir a temperatura de (23 ± 2) °C, em g;

S = área da seção transversal, em cm<sup>2</sup>.

A Figura 36 e Figura 37 demonstram as etapas de realização do ensaio.

A perda da durabilidade do concreto armado é freqüentemente causada por um conjunto de fatores que incluem a exposição ao meio ambiente e ingresso de agentes agressivos, especificações inadequadas e construções executadas sem os parâmetros exigidos pelas normas técnicas.

O meio mais comum de ingresso de agentes agressivos no concreto é por meio de sua rede de poros podendo ter como vetor a água, sendo a forma mais freqüente de ingresso de água para o interior do concreto o mecanismo de absorção capilar (HELENE, 1993).

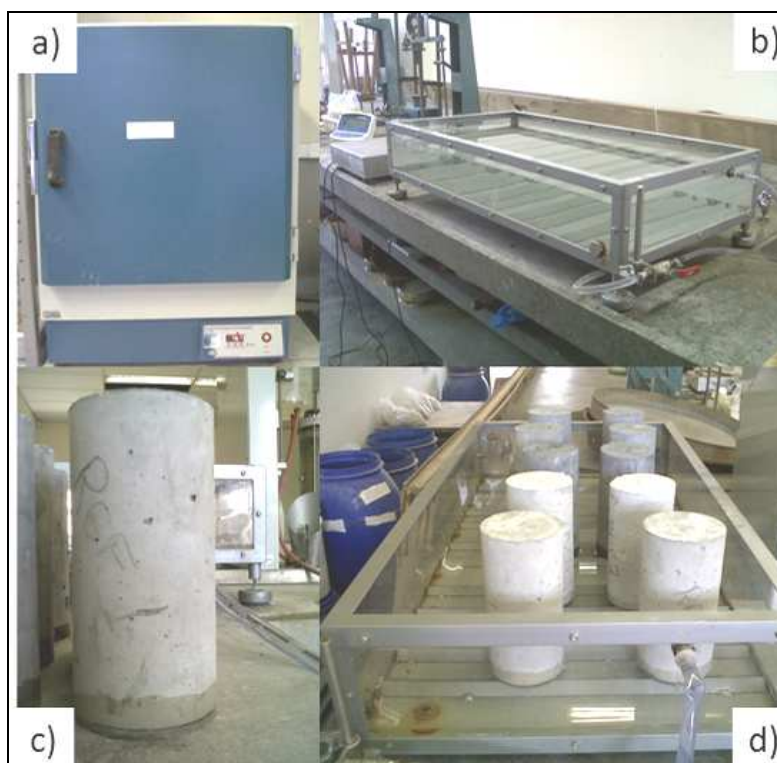


Figura 36: a) Estufa para secagem; b) Aparato de sucção capilar de água; c) Preparo do corpo de prova com silicone; d) Corpos de prova sendo ensaiados.



Figura 37: Execução do ensaio de absorção por capilaridade.

#### 5.4.6 Ensaio de absorção de água por imersão

O ensaio de absorção por imersão foi realizado com base na norma NBR 9778/2005, sendo utilizadas duas amostras para cada traço, seguindo as etapas a seguir:

1 - Secagem dos corpos de prova até atingirem a constância de massa;

2 - Completada a secagem em estufa e determinada a massa seca, procedeu-se à imersão da amostra em água à temperatura de  $23 \pm 2$  °C, durante um total de 72 h. As amostras foram mantidas com 1/3 de seu volume imerso nas primeiras 4 h e 2/3 nas 4 h subsequentes, sendo completamente imerso nas 64 h restantes;

3 – Determinou-se a massa, decorridas 24 h, 48 h e 72 h de imersão. As determinações foram efetuadas após enxugar-se a superfície da amostra com toalha absorvente. A Figura 38 mostra o ensaio, ainda em imersão parcial, sendo realizado no laboratório do PPGECC da UFPR.

A absorção de água por imersão foi definida pela Equação 5.



$$\frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100$$

Equação 5: Cálculo da absorção de água por imersão

Onde:

$M_{sat}$  = massa do corpo de prova saturado;

$M_s$  = massa do corpo-de-prova seco em estufa.



Figura 38: Realização do ensaio de absorção por imersão.

#### 5.4.7 Ensaio de absorção de água pelo método da pipeta

Este ensaio é também conhecido como ensaio do cachimbo ou ensaio da Pipeta RILEM (*Test Method II.4: Water absorption tube test*, 2006) e foi proposto pelo pesquisador alemão Karsten, e aprovado pela RILEM (*Reunion Internationale des Laboratoires d'essais et de Recherches sur les Materiaux et les Constructions*) para o controle de infiltração em paredes.

Cada corpo de prova foi cortado em fatias de 5 cm de espessura. Estas fatias foram colocadas em estufa a uma temperatura de 70 °C durante quatro dias. Então, as pipetas foram fixadas na superfície circular dos corpos de prova com cola de silicone conforme ilustrado na Figura 39. Foram usados duas fatias de cada traço formulado para as leituras. Como forma de considerar a perda de água por evaporação, foi fixada para referência, uma pipeta em aparato de vidro e a água evaporada foi descontada.

Com as pipetas fixadas, esta foi preenchida com água até o nível zero da graduação (mais alta) (Figura 39).

A seguir as leituras foram feitas em intervalo de 15 minutos até completar 2,5 horas de ensaio e após isto procedeu-se com as leituras com 24h, 48h e 72h.

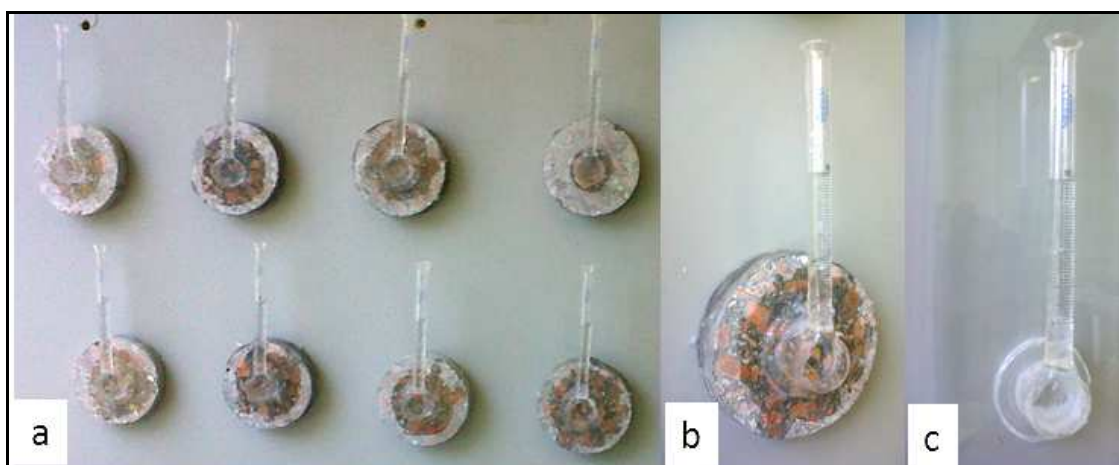


Figura 39: a) Posicionamento das pipetas; b) Detalhe da pipeta; c) Pipeta fixada em vidro.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados e as análises feitas a partir destes. Inicialmente foi realizado um estudo quanto à dispersão dos NTC's em diversos meios aquosos, para determinar a solução aquosa com dispersão mais eficaz nas condições laboratoriais disponíveis para esta pesquisa. A partir disso, preparou-se a solução em maior quantidade, que seria suficiente para a confecção dos traços de concreto do estudo. Para a escolha desta solução aquosa mais eficiente foi aplicada a técnica de análise hierárquica, usada como ferramenta de suporte a tomada de decisão.

Conforme discutido na parte experimental, as propriedades mecânicas estudadas neste trabalho foram as resistências à compressão e à tração por compressão diametral além dos estudos de migração de cloretos, absorção de água por imersão, pelo método do cachimbo, por capilaridade e permeabilidade a água. Para maior confiabilidade nos dados foi realizado um tratamento estatístico dos resultados de resistência à compressão, à tração por compressão diametral e migração de íons cloreto por meio da aplicação de análise de variância (ANOVA) para 95% de confiabilidade dos resultados adquiridos.

### 6.1 Estudo quanto a dispersão

Com a finalidade de investigar previamente a eficiência da dispersão dos NTCs na água de amassamento do concreto, foram estudadas 12 formas de dispersão dos NTCs em meio aquoso, contendo diversos produtos químicos usualmente comercializados no mercado e citados na literatura.

Utilizou-se o NTC em pó (NC 7000) e o já disperso em água (Aquacyl 0301) comercializados pela empresa Nanocyl S.A. As amostras foram analisadas adotando-se como referência de nível ótimo a dispersão do produto Aquacyl 0301.

### 6.1.1 Descrição do experimento de dispersão

As amostras foram preparadas em tubos de ensaio utilizando-se uma balança eletrônica da marca Marte, modelo AL, com precisão de 0,001g que pode ser visualizada na Figura 40. Foi mantida a porcentagem de 0,3% de NTCs em relação ao total de água adicionada. A Tabela 14 mostra o plano geral do experimento, com a numeração das amostras e as dosagens utilizadas.

Tabela 14: Visão geral do experimento.

AMOSTRA	REFERÊNCIA	DOSAGEM
AM 1	NTC em pó com água	10g água + 0,03g de NTC
AM 2	NTC em pó com água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 2% em relação à massa de água)	10g água + 0,03g de NTC + 0,2g de aditivo
AM 3	NTC em pó com água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1% em relação à massa de água)	10g água + 0,03g de NTC + 0,1g de aditivo
AM 4	NTC Aquacyl 0301 com água.	9,03g água + 1g de NTC Aquacyl 0301
AM 5	NTC Aquacyl 0301 com água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1% em relação à massa de água)	9,03g água + 1g de NTC Aquacyl 0301 + 0,1g de aditivo
AM 6	NTC Aquacyl 0301 com água, com NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1% em relação à massa de água).	9,57g água + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC em pó + 0,1g de aditivo
AM 7	NTC Aquacyl 0301 com aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5% em relação à massa de água) e água	9,03g água + 1g de NTC Aquacyl 0301 + 0,05g NTC de aditivo
AM 8	NTC em pó com aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5% em relação à massa de água) e água	10g água + 0,03g de NTC + 0,05g de aditivo
AM 9	– NTC Aquacyl 0301 com água, e NTC em pó.	9,57g água + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC em pó
AM 10	NTC Aquacyl 0301 com água, com NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5% em relação à massa de água).	9,57g água + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC em pó + 0,05g de aditivo
AM 11	NTC em pó e Goma arábica e água	9,0g água + 1g Goma arábica + 0,03g NTC em pó
AM 12	NTC em pó e água com surfactante – Lauril éter sulfato de sódio	– 10g água + 0,03g de NTC em pó + 0,1g de surfactante

Após o preparo das amostras, os tubos de ensaio foram agitados em agitador mecânico (Figura 40-c) e submetidos à sonificação em um aparelho de

ultrassom de bancada, da marca Thornton Ltda. com frequência nominal de 40kHz e potência de 100w. A Figura 40 descreve a sequência da realização do experimento.

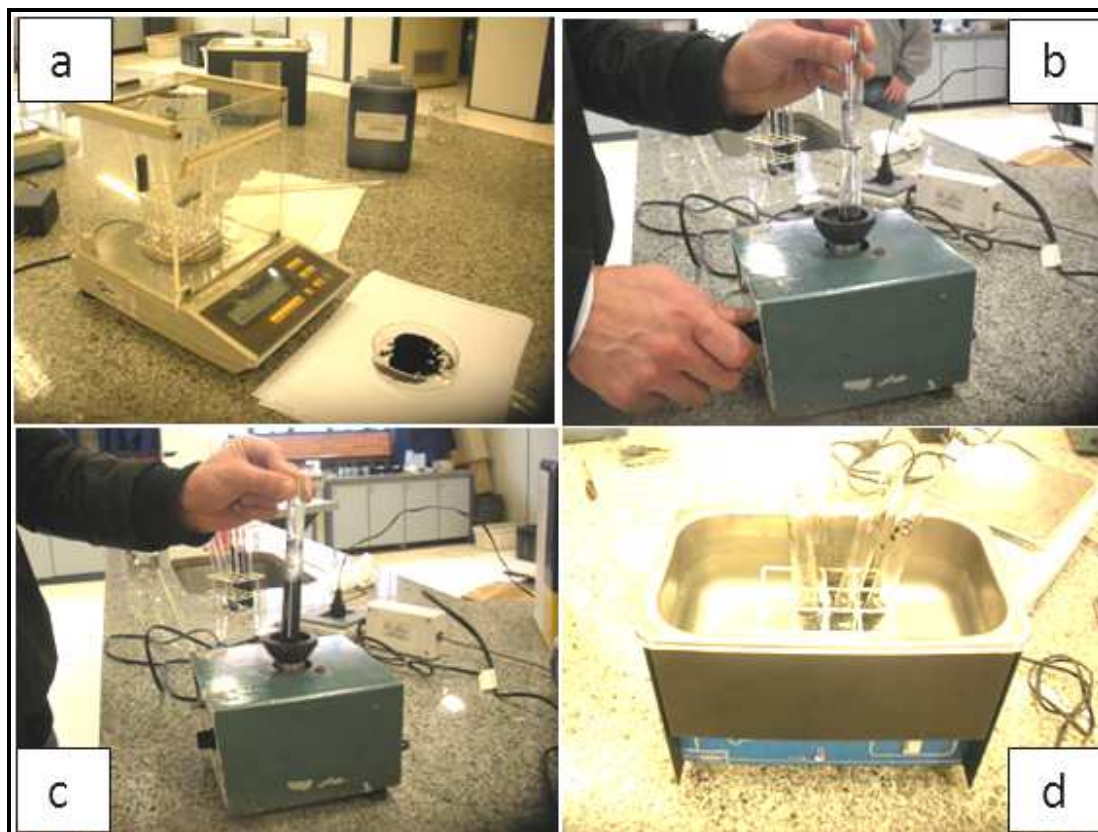


Figura 40: a) Pesagem dos NTCs em Balança, b) Aspecto da solução antes da agitação mecânica, c) Aspecto da amostra após agitação mecânica, d) Amostras no ultra som.

As amostras permaneceram no ultrassom por 1 hora. Este tempo foi determinado em função de uma análise visual que indicou que após 60 minutos, as amostras não apresentavam alterações quanto à tonalidade e turbidez.

Além disso, a partir de 40 minutos de sonificação muitas amostras não apresentavam (visualmente) decantação de NTCs transcorrido o tempo de 24h em repouso da solução. A Tabela 15 evidencia que mesmo com 60 minutos de aplicação de sonificação ocorria a decantação de algumas amostras após 24 horas de repouso. A Figura 41 ilustra a decantação ocorrida após 24 horas em repouso com a aplicação de 40 minutos de ondas de ultrassom.

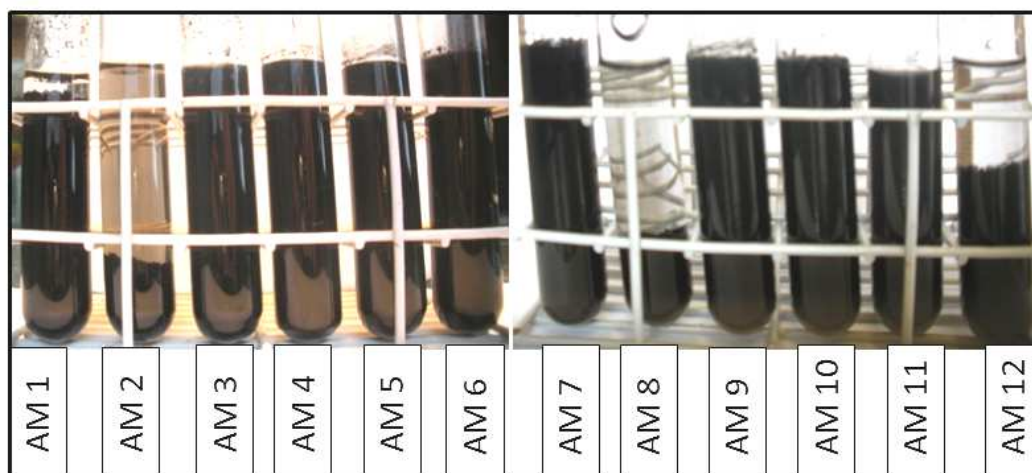


Figura 41 - Análise visual das amostras com tempo de sonificação de 40 minutos transcorridas 24 h de repouso.

Tabela 15: Decantação das amostras após 24 horas em repouso em relação ao tempo de aplicação de ondas ultras-sônicas.

Amostras / Tempo de sonificação	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9	AM10	AM11	AM12
10 min.	S	S	S	N	N	N	N	S	N	N	S	S
20 min.	S	S	S	N	N	N	N	S	N	N	S	S
40 min.	S	S	N	N	N	N	N	S	N	N	N	S
60 min.	S	S	N	N	N	N	N	S	N	N	N	S

S – Ocorreu a decantação

N – Não ocorreu a decantação.

Após o preparo das amostras, estas foram analisadas em microscópio óptico de reflexão da marca Olympus, modelo BX60 equipado com câmera digital Olympus UC 30 que pode ser observado na Figura 42. Foram feitas imagens com diversas magnificações (50x, 100x e 200x) com iluminação em tempo claro e incidência inferior.

As amostras foram coletadas do tubo de ensaio, logo após o preparo da solução, antes que ocorresse a decantação dos NTCs e dispostas em placas de vidro com ajuda de uma pipeta, pingando-se uma gota em cada placa. Em todos os ensaios utilizou-se a incidência de iluminação de baixo para cima a fim de analisar a transparência e turbidez da amostra.



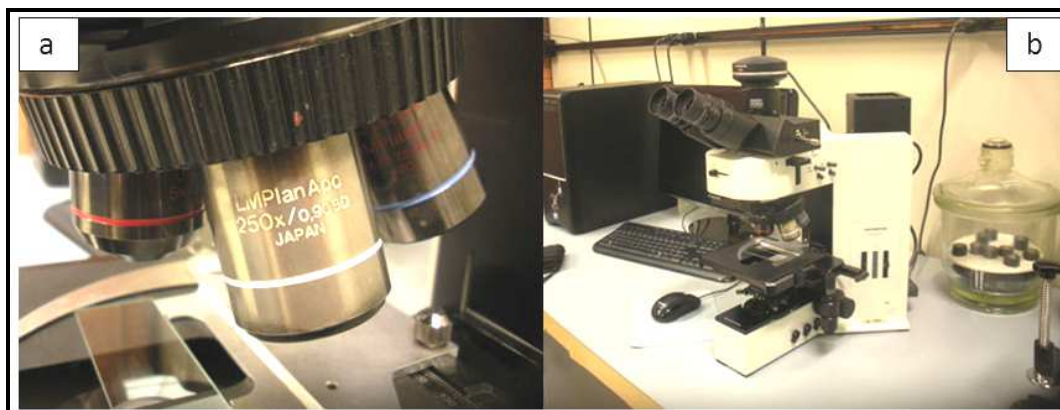


Figura 42: a) Detalhe da lente do equipamento b) Microscópio Olympus BX 60.

Da Figura 43 à Figura 54 é possível visualizar as fotos tiradas no microscópio que foram utilizadas para análise da turbidez e tamanho dos grumos formados. Elas possuem aproximações de 50x, 100x e 200x, que podem ser percebidas nas fotos A, B e C - respectivamente. Como forma de padronização das imagens, todas as fotos foram tiradas usando como referência uma das bordas da gota.

É possível notar que na amostra AM 5 com aditivo superplastificante TF8000 e com o produto Aquacyl os NTCs formaram alguns grumos e tiveram uma orientação na borda da gota de solução. Imagina-se que a ação do aditivo tenha sido a causa para esta ocorrência, já que na amostra contendo apenas o Aquacyl e água (AM 4) este fato não foi observado. Também é possível observar o tamanho da formação dos grumos bem como a transparência das amostras com a luz com incidência inferior.

Constatou-se também que nenhuma das alternativas resultou na mesma eficiência de dispersão que a amostra AM 4, cujo produto Aquacyl, produto adquirido já disperso, foi utilizado.

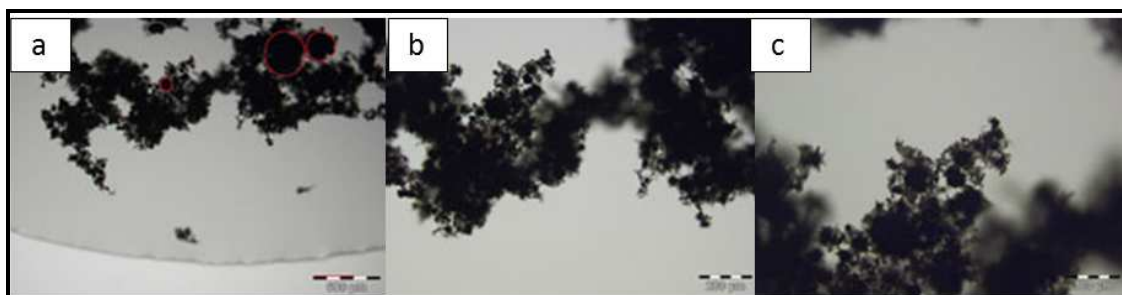


Figura 43: Amostra AM 1 - NTC em pó disperso apenas em água.



Figura 44: Amostra AM 2 - NTC em pó disperso em água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 2%).



Figura 45: Amostra – AM 3 - NTC em pó disperso em água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1%).



Figura 46: Amostra - AM 4 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água.

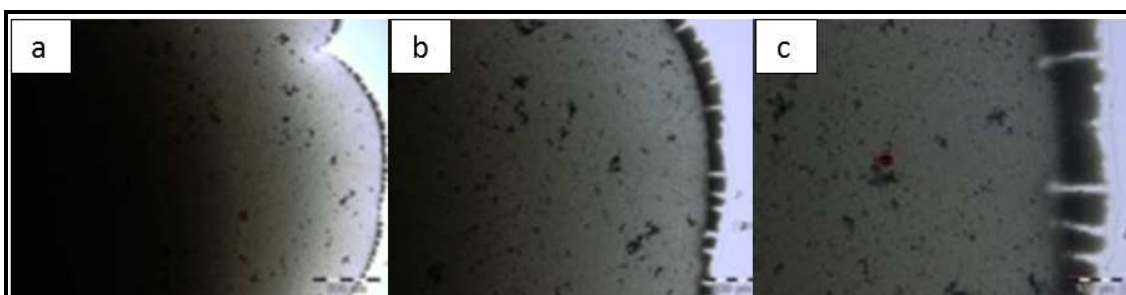


Figura 47: Amostra - AM 5 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1%).



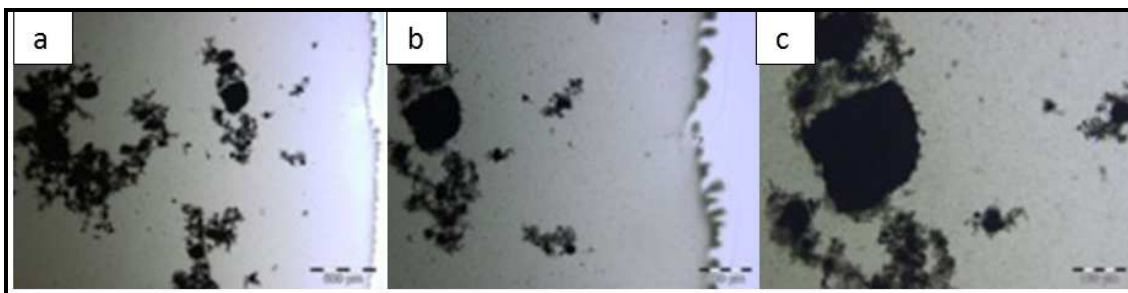


Figura 48: Amostra – AM 6 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água, com NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1%).

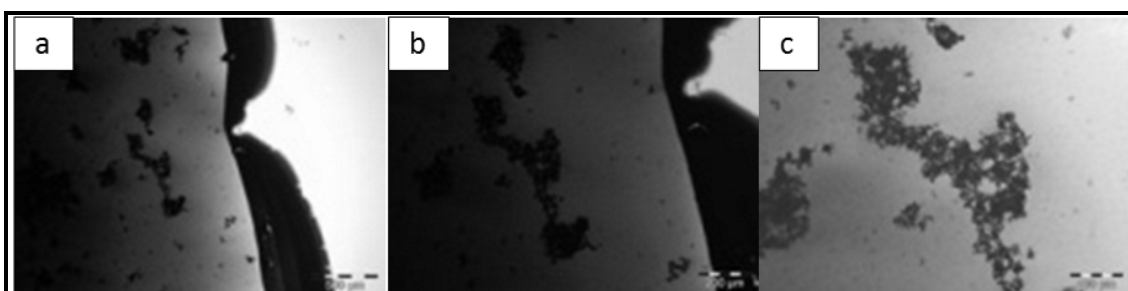


Figura 49: Amostra – AM 7 - NTC Aquacyl 0301 disperso em aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5%) e água.

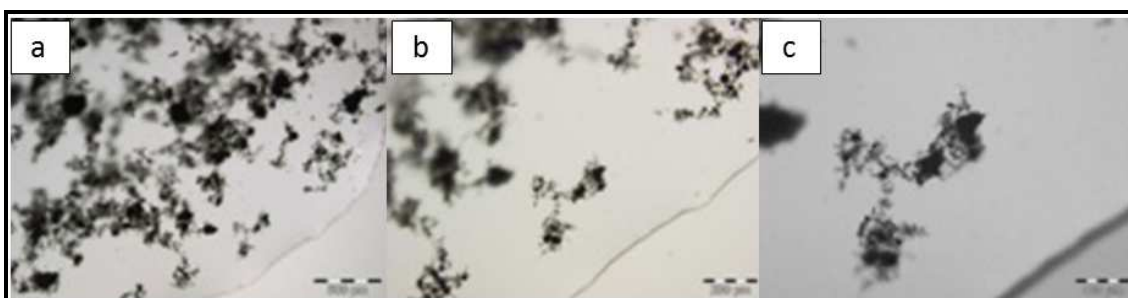


Figura 50: Amostra – AM 8 - NTC em pó disperso em aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5%) e água.

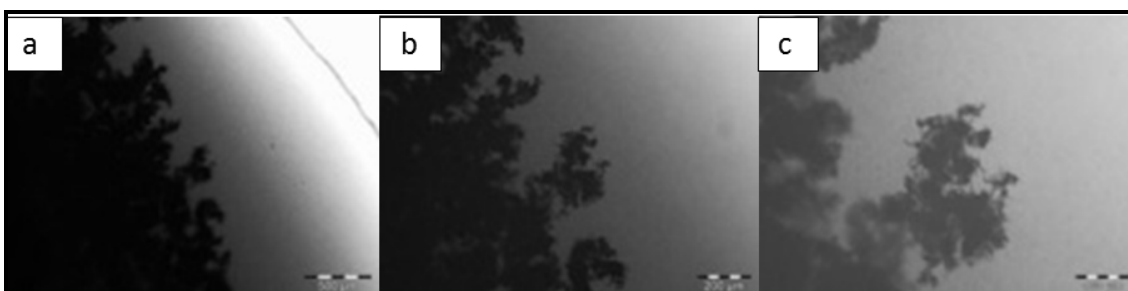


Figura 51: Amostra – AM 9 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água e NTC em pó.

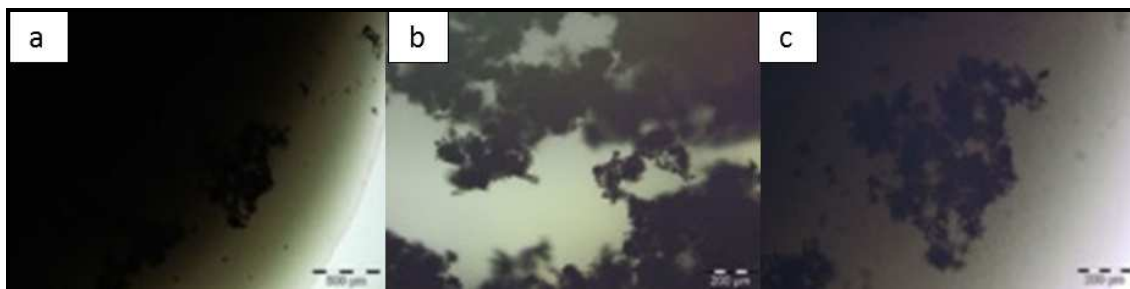


Figura 52: Amostra – AM 10 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água, com NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5%).



Figura 53: Amostra – AM 11 - NTC em pó disperso em goma arábica e água.



Figura 54: Amostra – AM 12 - NTC em pó disperso em água e surfactante.

### 6.1.2 Aplicação da análise hierárquica para interpretação dos resultados

Para análise da eficiência da dispersão foi utilizado o método da análise hierárquica que se trata de uma importante ferramenta para a realização de escolhas complexas onde muitos são os fatores de influência envolvidos em determinada tomada de decisão.

O método de análise hierárquica (Analytic Hierarchic Process, AHP) é uma das metodologias de análise multicritério de auxílio à tomada de decisões

complexas. De acordo com Costa (2002), o método proposto por Saaty no início dos anos 70, pode ser classificado como um dos mais conhecidos e utilizados métodos de análise multicritério, objetivando a seleção/escolha de alternativas, em um processo que considera diferentes critérios de avaliação.

Para a utilização desta ferramenta, são necessários elementos chaves como a determinação do objetivo global, as suas alternativas viáveis e o conjunto de critérios e atributos. Atentando para que estes critérios estabelecidos não causem efeitos de superposições entre si e que consigam englobar todas as soluções do problema.

Na Figura 55 observa-se um fluxograma geral da aplicação da análise hierárquica, mostrando em alaranjado os critérios escolhidos para a análise

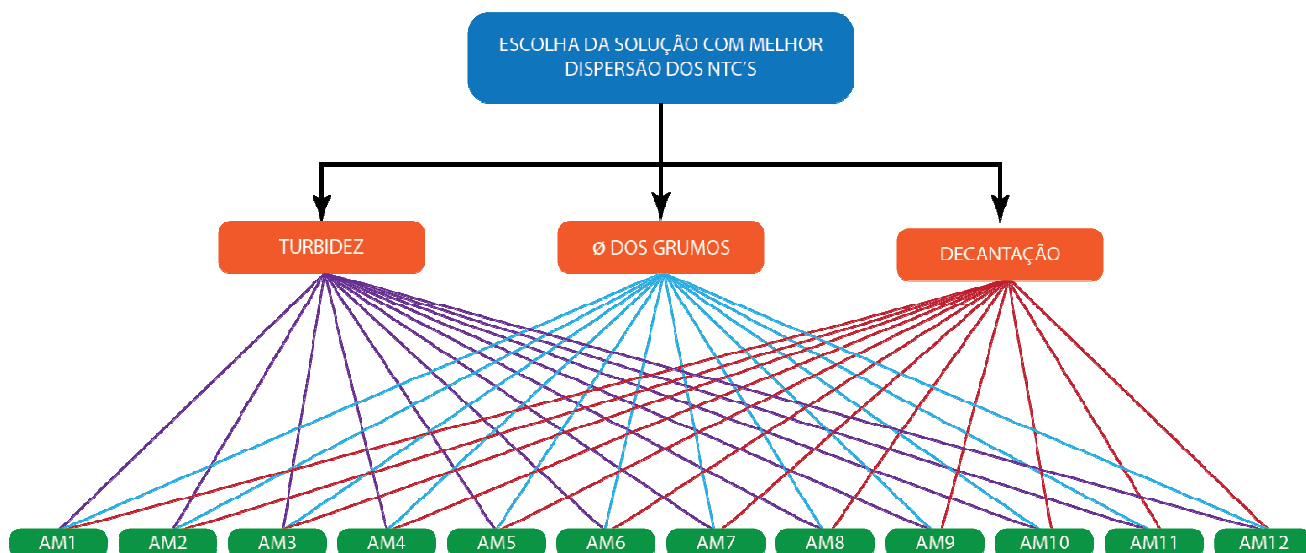


Figura 55: Fluxograma da análise hierárquica.

O AHP permite a consideração da subjetividade de alguns parâmetros e utiliza formas de julgamento para quantificar estes itens. Desta forma, são construídos níveis hierárquicos. Os resultados são apresentados com o formato de prioridades, possibilitando a determinação do quanto uma alternativa é superior a outra, ou o seu grau de importância quanto a outras variáveis.

Esta avaliação influencia na qualidade e eficácia dos resultados obtidos, pois é competência do avaliador a determinação da modelagem das

alternativas e critérios, e o julgamento dos valores atribuídos nas avaliações envolvidas. Desse modo, o conhecimento do avaliador sobre o assunto de cada tópico é fundamental para o uso eficiente da técnica de análise hierárquica.

Para proceder com a análise foram estabelecidos os seguintes critérios a fim de comparar as amostras e assim proceder com a escolha da melhor forma de dispersão:

➤ **Turbidez**

A turbidez é uma propriedade física dos fluidos que se traduz na redução da sua transparência devido à presença de materiais em suspensão que interferem na passagem da luz através deste. No entanto, a complexidade das interações ópticas entre a luz incidente, as propriedades ópticas dos materiais dissolvidos e em suspensão e as características do fluido, em particular o seu índice de refração e cor, torna a turbidez uma propriedade visual essencialmente subjetiva, não se comportando como uma grandeza física diretamente mensurável. Contudo, a análise deste critério foi feita de forma qualitativa com a visualização ou não da turbidez e sua classificação se deu por três parâmetros que podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros e classificação para análise da turbidez

<b>Incidência de luminosidade que passa pela amostra</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Classificação</b>
Sem incidência de luminosidade	Turva	Ótima dispersão
Com pouca incidência de luminosidade	Translúcida	Boa dispersão
Com muita incidência de luminosidade	Transparência	Dispersão ruim

Assim, quanto mais turva ficar a solução, mais eficiente foi a dispersão dos NTCs. Para averiguar a turbidez, utilizou-se a incidência de luz abaixo da amostra atentando para que as amostras fossem fotografadas sempre inserindo a borda da gota de solução dispersa.

➤ Diâmetro dos grumos

A formação de grumos denota a aglutinação de partículas e, portanto que não houve a dispersão eficiente do NTC na amostra. Quanto maior o diâmetro do grumo formado menos eficiente foi a dispersão. As imagens obtidas por microscopia permitiram medir o diâmetro dos grumos que se formaram em cada amostra. Para medir o diâmetro dos grumos, utilizou-se as imagens aumentadas 50 X no microscópio, e convencionou-se medir o diâmetro em microns do maior grumo encontrado. A mensuração se deu por comparação com a escala de referência da imagem. A Figura 56 ilustra o procedimento adotado.

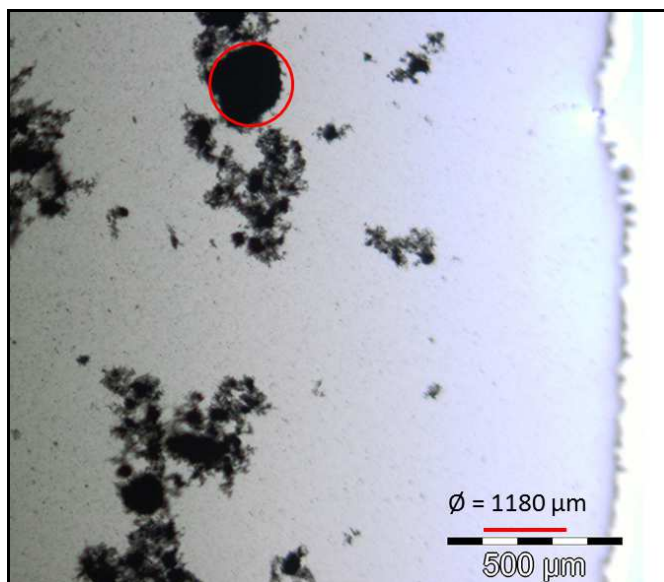


Figura 56: Medição do diâmetro em microns do maior grumo de NTC.

➤ Decantação no tubo de ensaio

A decantação é o processo de separação das fases de uma mistura ou solução. Se houver considerável parcela de partículas em suspensão na amostra, significa que não houve decantação. Isto é importante para que haja a correta dispersão em meio aquoso dos NTCs, e quanto maior o teor de partículas em suspensão, melhor, já que para confeccionar o concreto com os

NTCs será necessário inicialmente efetuar a dispersão dos NTCs em um líquido, para posterior aplicação.

Para Romano *et al.* (2008), esta é uma alternativa simples para identificar o grau de desaglomeração de partículas, pois diferenças granulométricas resultam em diferentes velocidades de precipitação das partículas e aglomerados em um meio líquido. Isto é explicado pela lei de Stokes descrita na Equação 6.

$$v = \frac{1}{18\eta} d^2 \cdot g (\rho_s - \rho_f)$$

Equação 6: Lei de Stokes

Onde:

- $V$  : velocidade de sedimentação de uma partícula imersa em um meio líquido;
- $d$  : diâmetro;
- $g$  : aceleração da gravidade;
- $(\rho_s - \rho_f)$  : diferença entre a densidade do sólido e a densidade do meio líquido;
- $\eta$  : viscosidade do fluido presente no sistema.

A partir da escolha destes critérios foram sugeridos limites de desempenho que serão analisados com base na análise microscópica e visual das dispersões dos NTCs. Os limites de desempenho podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17: Limites sugeridos para análise de desempenho das alternativas.

<b>Crítérios</b>	<b>Limites de desempenho</b>	<b>Método de ensaio</b>
Turbidez do líquido	Se turvo – ótimo Se translúcido* – bom Se transparente** - ruim	Microscópio
Ø dos grumos	De 0 a 500 µm – ótimo De 500 a 1000 µm – bom Maior de 1000 µm - ruim	Microscópio
Decantação	Não decantou – ótimo Decantou - ruim	Visual – Tubos de ensaio

\* Deixa passar pouca luminosidade

\*\* Deixa passar muita luminosidade

A partir da escolha destes critérios e limites utilizou-se uma escala de importância preconizada pela norma ASTM E 1765/2000 para comparação e estimativa da importância relativa a cada critério, que pode ser observada na Tabela 18.

Para esta estimativa foi elaborada uma matriz onde se comparou os atributos dois a dois (análise pareada), que tem como objetivo hierarquizar os critérios. No entanto, esta possui um caráter subjetivo, pois depende da importância que o avaliador confere para cada critério. Portanto, embora estas escolhas sejam baseadas em um prévio conhecimento técnico, podem ser consideradas limitadoras para utilização da ferramenta. É importante esclarecer que quando a comparação resulta de forma inversa aos casos da Tabela 15, adota-se o inverso da respectiva nota. Ou seja, se B é mais importante do que A, sua nota é 1/5.

Tabela 18: Escalas de importância para os critérios analisados conforme ASTM E 1765/2000.

<b>Comparações</b>	<b>Escala</b>
<b>A igual a B</b>	1
<b>A levemente mais importante que B</b>	3
<b>A mais importante que B</b>	5
<b>A muito mais importante que B</b>	7
<b>A extremamente mais importante que B</b>	9

O próximo passo é montar uma matriz de decisão e proceder ao cálculo do peso relativo (Pr) de cada critério considerado. Para isso, considera-se a soma individual de cada critério, dividindo-o pela soma total dos critérios e multiplicando-se por cem. A Equação 7 ilustra este cálculo.

$$Pr = \frac{\sum \text{Critério (total da linha)}}{\sum \text{Total (coluna de critérios)}} \cdot 100$$

Equação 7: Cálculo do peso relativo




Na Tabela 19 está apresentada a matriz com as escalas de pontuação dos pesos relativos.

Tabela 19: Matriz com análise pareada e peso para cada critério.

Escala de importância de acordo com ASTM E 1765/2000	Turbidez do líquido	Ø dos grumos	Decantação	Soma	Peso
Turbidez do líquido	1,00	3,00	3,00	7,00	0,539
Ø dos grumos	0,33	1,00	0,33	1,66	0,128
Decantação	0,33	3,00	1,00	4,33	0,333
<b>Total</b>				13,0	100%

A partir da mensuração dos pesos para cada critério, as amostras foram classificadas conforme seu desempenho. Para isso, convencionou-se três níveis de classificação conforme ilustra a Tabela 20.

Tabela 20: Convenção para análise das amostras.

Convenção	Limites de desempenho	Pontos
	Atende com nível alto de desempenho	2
	Atende medianamente	1
	Atende com baixo desempenho	0



Assim, após a classificação das amostras de acordo com seu desempenho, cada variável foi dividida pelo seu maior valor como consta na Tabela 21. Esta prática tem a função de normalizar todas as grandezas avaliadas de modo que todas passem a variar de 0 a 1.

Tabela 21: Apresentação dos resultados das amostras.

Escala de importância de acordo com a análise de dispersão dos NTC	Dados Gerais												Dados normalizados												Peso da Variável
	AM 1	AM 2	AM 3	AM 4	AM 5	AM 6	AM 7	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11	AM 12	AM 1	AM 2	AM 3	AM 4	AM 5	AM 6	AM 7	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11	AM 12	
Turbidez do líquido	1	0	0	2	2	2	2	0	2	2	0	0	0,5	0	0	1	1	1	1	0	1	1	0	0	0,539
Ø dos grumos formados (µm)	1600	1350	1100	50	180	1180	350	850	420	620	700	600	0	0	0	1	0,3	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,128
Decantação	0	0	2	2	2	2	2	0	2	2	2	0	0	0	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0,333

Finalmente multiplicou-se cada variável normalizada pelo seu respectivo peso relativo obtendo-se o índice de desempenho para cada alternativa e critério, como representado na Tabela 19. Somando-se os dados das colunas da Tabela 19 obtém-se os índices gerais de desempenho de cada alternativa. Os índices de desempenho das 12 amostras podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22: Desempenho das alternativas.

Escala de importância de acordo com a análise de dispersão dos NTC	Peso da Variável	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Turbidez do líquido	0,539	0,27	0,00	0,00	0,54	0,54	0,54	0,54	0,00	0,54	0,54	0,00	0,00
Ø dos grumos formados (µm)	0,128	0,00	0,00	0,01	0,13	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Decantação	0,333	0,00	0,00	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,00	0,33	0,33	0,33	0,00
<b>Total</b>		0,27	0,00	0,34	1,00	0,91	0,88	0,89	0,01	0,89	0,88	0,34	0,01
<b>Classificação</b>		6	7	5	1	2	4	3	8	3	4	5	8

O maior valor encontrado corresponde à melhor alternativa de escolha, assim pode-se dizer que para este caso, a amostra AM 4, contendo água e NTC Aquacyl 0301, corresponde à amostra com a melhor dispersão. Isso evidencia que o método de dispersão do fornecedor é realmente mais eficiente do que todas as tentativas de dispersão testadas neste trabalho. De acordo com a análise, todas as amostras que utilizaram o produto Aquacyl obtiveram

bons resultados, conforme pode ser observado na Tabela 22, as amostras AM 4, AM 5, AM 6, AM 7, AM 9 e AM 10.

Apesar da evidência de formação de grumos na maioria das amostras com NTC em pó, demonstrando que os mesmos não foram totalmente dispersos em meio aquoso, o estudo ajudou a compreender o funcionamento da dispersão dos NTCs em diversos meios ajudando a definir com um pouco mais de precisão os produtos e formas de dispersão a serem utilizados na pesquisa.

As amostras com os melhores resultados com NTC em pó, foram as AM 3 contendo água, NTC e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 1% em relação a massa da água) e a AM 11 contendo água, goma arábica e NTC.

Não obstante os piores resultados de dispersão consistiram nas amostras AM 8, com água, NTC e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – a 0,5% em relação a massa da água) e a AM 12 com água, NTC em pó e surfactante (Lauril éter sulfato de sódio), que foram descartadas.

Assim, a forma escolhida para dispersar os NTCs em pó, para confecção do traço do concreto foi a AM 3, contendo aditivo a base de policarboxilato. A justificativa para escolha da AM 3 e não da AM 11, que obteve o mesmo resultado, deve-se ao fato de que o produto usado na amostra AM 3 é próprio para uso em concretos e de fácil disponibilidade comercial.

## **6.2 Influência na consistência**

Os resultados de consistência das misturas de concreto fresco obtidas pelo ensaio de abatimento de tronco de cone para os traços determinados para este trabalho estão apresentados na Figura 57.

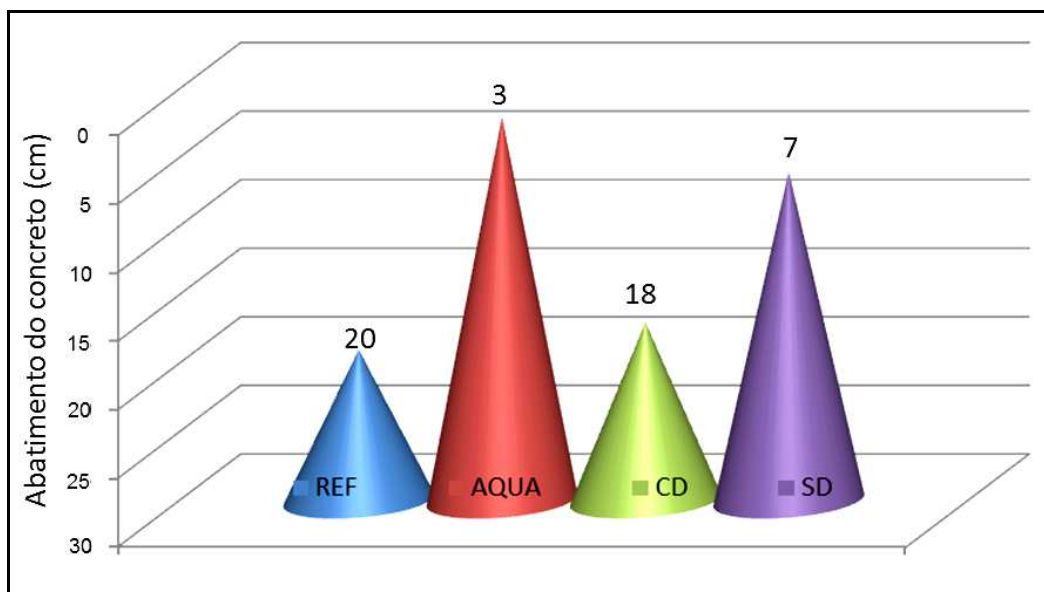


Figura 57: Consistência pelo abatimento de tronco de cone dos concretos (cm).

Os resultados do ensaio de abatimento demonstraram que a forma de dispersão e a presença dos NTCs no concreto possuem influência na consistência. Conforme pode ser visualizado na Figura 57, o traço AQUA e SD aumentaram a consistência do concreto (reduziram seu abatimento), enquanto o traço com a presença dos NTCs na forma dispersa por ultrassom apresentou resultado semelhante ao traço de referência. Em comparação com o traço de referência a mistura em pó sem dispersão fez com que o abatimento fosse alterado de 20 cm para 7 cm e o traço AQUA para 3 cm. O melhor resultado se deve ao traço dos NTCs dispersos (Traço CD) que alcançou 18 cm de abatimento.

Estes resultados demonstram a dificuldade em tornar o concreto trabalhável com os NTCs, indicando desta forma que isto só é possível com uso de aditivos químicos que aumentem a plasticidade do concreto, em função da alta quantidade de água que seria requerida para que o concreto ficasse trabalhável com os NTCs.

Acredita-se que a queda do abatimento com os NTCs se deve a maior superfície específica do material ( $250\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ ). A melhora do abatimento no traço CD, pode estar relacionada a melhor dispersão do aditivo em meio aquoso e a incorporação dos polímeros presentes nos aditivos à superfície dos NTCs devido a utilização do ultrassom.

### 6.3 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão podem ser observados na Tabela 23, e na Figura 58 observa-se o gráfico destes resultados, onde desconsidera-se os valores expúrios do tratamento estatístico das amostras.

Tabela 23: Resultados de Resistência à Compressão.

CP's	Resistência à compressão (MPa)			
	REF	AQUA	CD	SD
CP1	27,30	32,20	33,20	29,80
CP2	27,00	31,70	35,70	29,40
CP3	26,00	34,80	37,20	30,20
CP4	25,20	33,00	36,40	31,80
CP5	25,70	32,90	33,50	28,90
CP6	23,40	34,90	34,50	33,20
Média	25,77	33,25	35,08	30,55
Des. Padrão	1,40	1,33	1,61	1,63

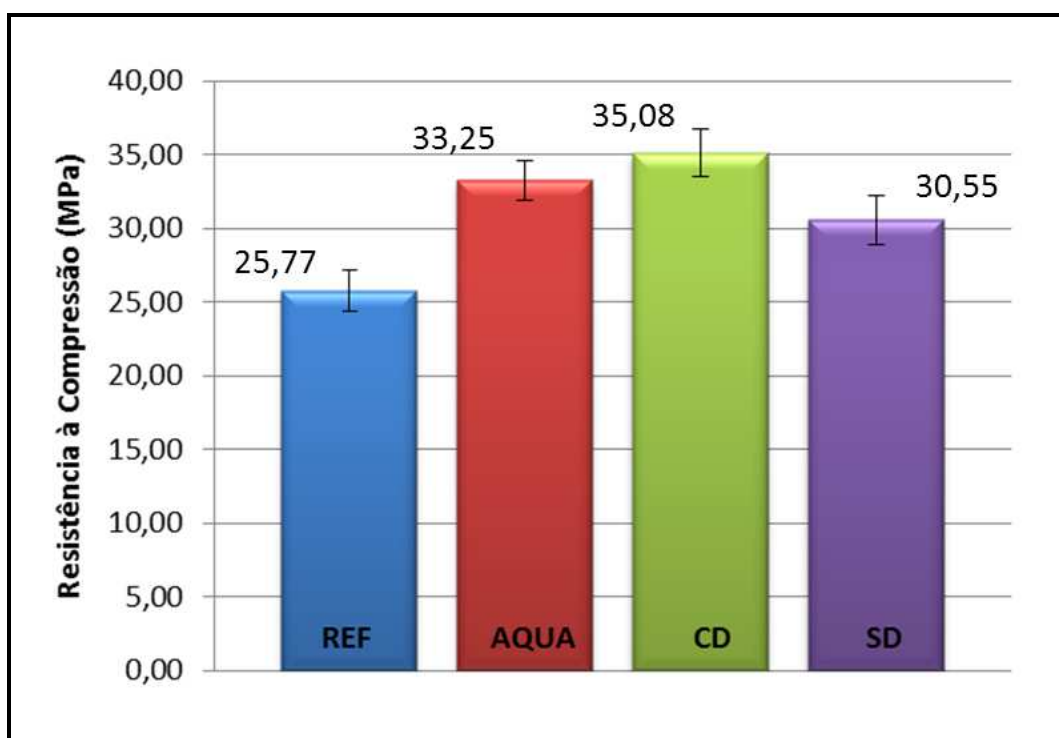


Figura 58: Resistência à compressão (MPa).

Os resultados demonstraram que em todos os casos onde adicionou-se os NTCs houveram melhorias significativas na propriedade de resistência à compressão. Para validação destes resultados aplicou-se a ferramenta de análise de variância (ANOVA) e verificou-se que as médias são significativamente diferentes, com 95% de confiança, validando-se assim as análises posteriores. Os procedimentos de cálculo da ANOVA podem ser visualizados na Tabela 24 e a diferença entre as médias é confirmada pelo fato de  $F$  ser maior do que  $F_{\text{crítico}}$ .

Tabela 24: Análise ANOVA entre os valores de resistência à compressão.

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Coluna 1	6	154,6	25,77	1,97		
Coluna 2	6	199,5	33,25	1,76		
Coluna 3	6	210,5	35,08	2,60		
Coluna 4	6	183,3	30,55	2,66		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	295,32	3	98,44	43,78	5,64E-09	3,10
Dentro dos grupos	44,97	20	2,25			
Total	340,30	23				

O traço com maior elevação da resistência à compressão foi representado pelo traço CD, onde obteve-se um acréscimo de 37% na resistência quando comparado ao traço de referência. O traço AQUA apresentou um ganho de 30 % e o traço SD de 19%.

O traço com maior desvio padrão foi o traço SD (sem dispersão) e o com menor desvio padrão foi o traço AQUA. Novamente indicando que os traços onde os NTCs foram melhores dispersos corresponderam a uma melhoria neste quesito. Não foi possível determinar nesta pesquisa os produtos químicos utilizados no Aquacyl visto que não foram indicados pelo fabricante devido à estratégia comercial da empresa Nanocyl SA. Assim, entende-se que embora este produto seja o que representa a melhor dispersão dos NTCs, algum produto químico surfactante utilizado pela empresa pode ter influenciado para que a resistência fosse menor que a do traço CD.

Ao analisar isoladamente os resultados de resistência à compressão, pode-se discutir até que ponto a dispersão dos NTCs é importante para a questão custo x benefício em se fabricar concretos com a adição destes materiais. O custo do concreto com o NTC já disperso é cerca de 538% superior ao concreto produzido com o NTC apenas em pó. Talvez com a produção em larga escala este custo seja reduzido propiciando assim a redução de custo do  $m^3$  do concreto, quando comparado ao produto sem dispersão. A Tabela 25 mostra os custos dos concretos analisados considerando apenas o custo dos materiais componentes deste. Nota-se que para o ganho de 10 MPa na resistência à compressão do concreto acrescenta-se aproximadamente R\$ 633,60 no seu custo em materiais (traço REF comparado com o traço CD). No entanto ao comparar o traço REF com o traço AQUA, nota-se um ganho de resistência de 7,5 MPa e um acréscimo no custo de R\$ 5.246,60.

Tabela 25: Custo do concreto por  $m^3$ .

<b>Materiais componentes</b>	<b>Cimento</b>	<b>NTC</b>	<b>Areia</b>	<b>Brita</b>	<b>Água</b>	<b>Aditivo</b>	<b>R\$/<math>m^3</math></b>	<b>Resistência à compressão (MPa)</b>
<b>Consumo / <math>m^3</math></b>	352 (kg)	1,056 (kg)	792 (kg)	968 (kg)	193,6 (l)	3,52 (kg)		
<b>Custo dos materiais</b>	R\$350/t	em pó - R\$600/kg Aquacyl - R\$5000/kg	R\$55/ $m^3$	R\$50/ $m^3$	R\$2,94/ $m^3$	R\$9,5/kg		
Traço REF	123,2	0	29,7	36,0	0,57	33,44	222,9	25,77
Traço AQUA	123,2	5280	29,7	36,0	0,57	0	5469,5	33,25
Traço CD	123,2	633,6	29,7	36,0	0,57	33,44	856,5	35,08
Traço SD	123,2	633,6	29,7	36,0	0,57	33,44	856,5	30,55

Na Figura 59 é apresentado o custo do concreto por MPa adquirido. Nota-se que o Traço AQUA obteve um custo 18 vezes maior que o concreto de referência. Vale salientar que o uso de NTCs no concreto é extremamente elevado e os custos atuais não viabilizam nem justificam seu emprego no panorama da engenharia civil. Porém, esta pesquisa explora o possível potencial deste material na dosagem do concreto, com a expectativa de que num segundo momento, em que os NTCs sejam fabricados em larga escala e em função disto tenham seu custo reduzido, o material possa ser empregado ao concreto em escala industrial.

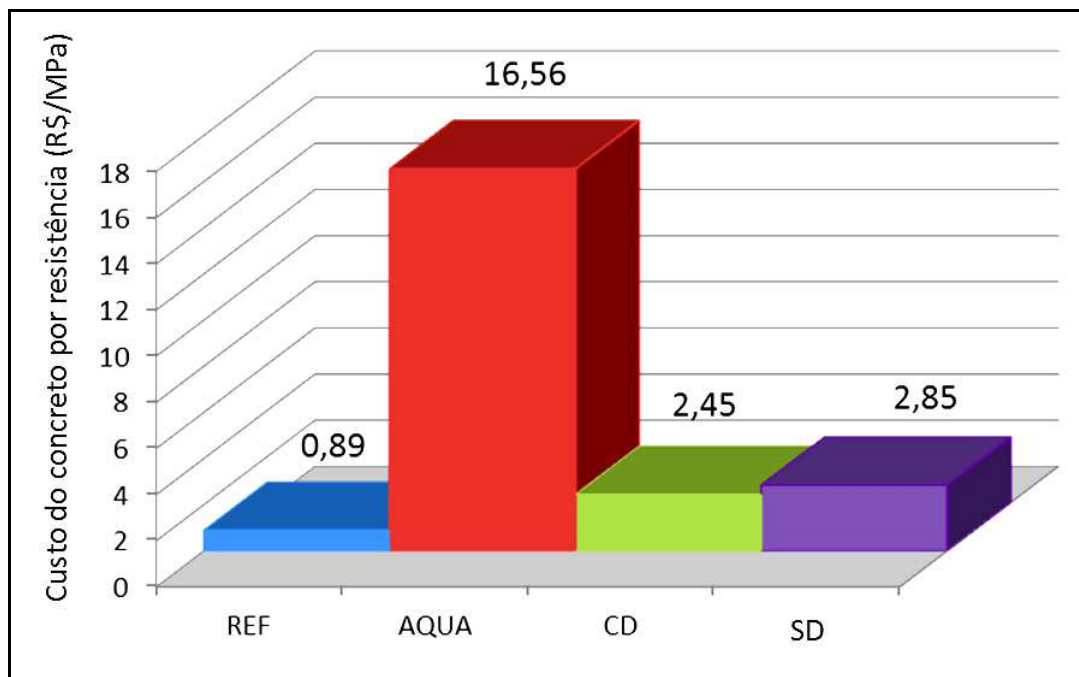


Figura 59: Custo do concreto por MPa empregando 0,3% de NTC com relação à massa de cimento.

#### 6.4 Resistência à tração por compressão diametral

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral indicam que também houveram melhorias com relação a adição dos NTCs ao concreto. Da mesma forma que no ensaio de resistência à compressão, o melhor resultado foi com o traço CD onde obteve-se um ganho de resistência de 19%, seguido pelo traço SD com 17% e o AQUA com 6 %. Embora o traço SD tenha obtido bons valores de resistência à tração, possui o maior desvio padrão entre as amostras estudadas. Conforme pode ser visualizado na Tabela 26, o traço REF e AQUA obtiveram os maiores desvios padrão.

Para maior confiabilidade entre os resultados, utilizou-se a ferramenta ANOVA, que indicou com 95% de confiabilidade que existem diferenças significativas entre os resultados. Este fato pode ser melhor visualizado na Tabela 27 e ao se observar a Figura 60.

Tabela 26: Resultados de Resistência à Tração por Compressão Diametral

CP's	Resistência a Tração (MPa)			
	REF	AQUA	CD	SD
CP1	3,31	4,01	4,08	3,99
CP2	3,25	3,35	3,51	3,16
CP3	3,28	3,23	3,99	3,65
CP4	3,61	3,73	3,79	4,02
CP5	2,79	3,64	4,27	4,00
CP6	3,51	3,00	3,85	4,33
Média	3,29	3,49	3,92	3,86
Des. Padrão	0,28	0,37	0,26	0,40

Tabela 27: Análise ANOVA entre os resultados de tração por compressão diametral para 95% de significância.

RESUMO				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	19,75	3,29	0,08
Coluna 2	6	20,96	3,49	0,13
Coluna 3	6	23,50	3,92	0,07
Coluna 4	6	23,15	3,86	0,16

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,60	3	0,53	4,78	0,01	3,10
Dentro dos grupos	2,23	20	0,11			
Total	3,83	23				



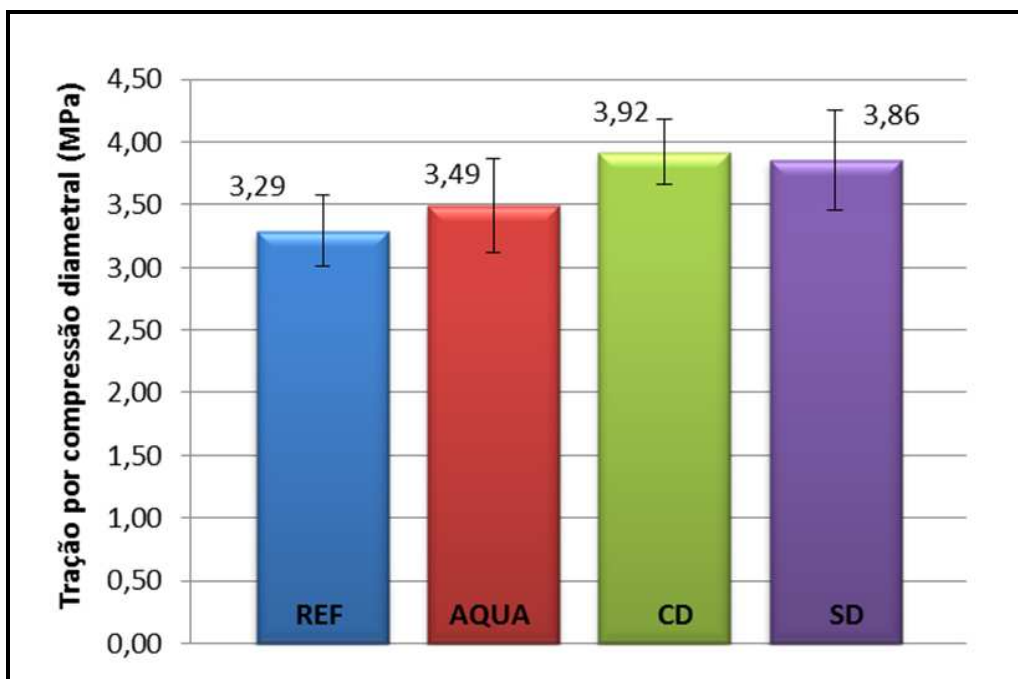


Figura 60: Resistência à Tração por Compressão Diametral.

Ao se comparar os resultados de resistências à compressão e à tração por compressão diametral, verifica-se que o traço REF apresenta relação  $[(\text{resistência à tração por compressão diametral})/(\text{resistência à compressão})]$  igual a 12%. Já para o traço AQUA esta relação foi de 10,5%, para o traço CD foi de 11,16% e para o traço SD foi de 12,6%. Estes resultados podem ser observados na Figura 61. Aparentemente, a adição de NTC manteve constante ou reduziu a relação entre a resistência à tração e à compressão do concreto.

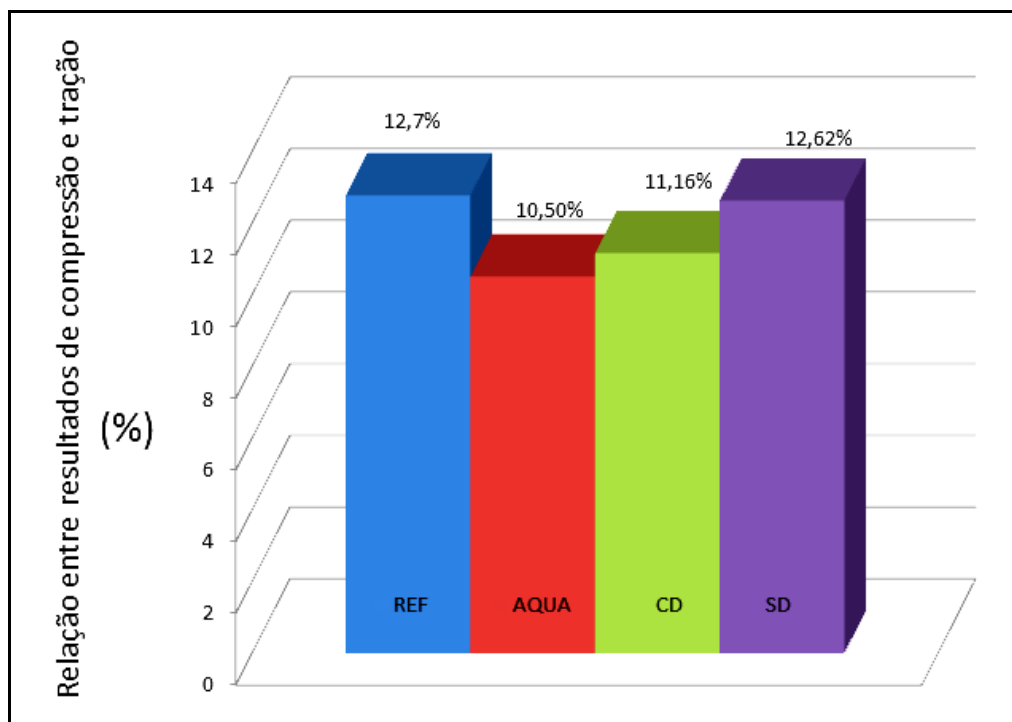


Figura 61: Relação (resistência à tração por compressão diametral)/(resistência à compressão).

Na

Figura 62 é possível observar o gráfico de correlação entre as resistências à compressão e à tração por compressão diametral. Nota-se, apesar do baixo valor de  $R^2$  (0,48), que a tendência é o aumento da resistência a tração, a medida em que aumenta-se a resistência à compressão. Este acréscimo é cerca de 0,5 MPa para cada 5 MPa de aumento na resistência à compressão.

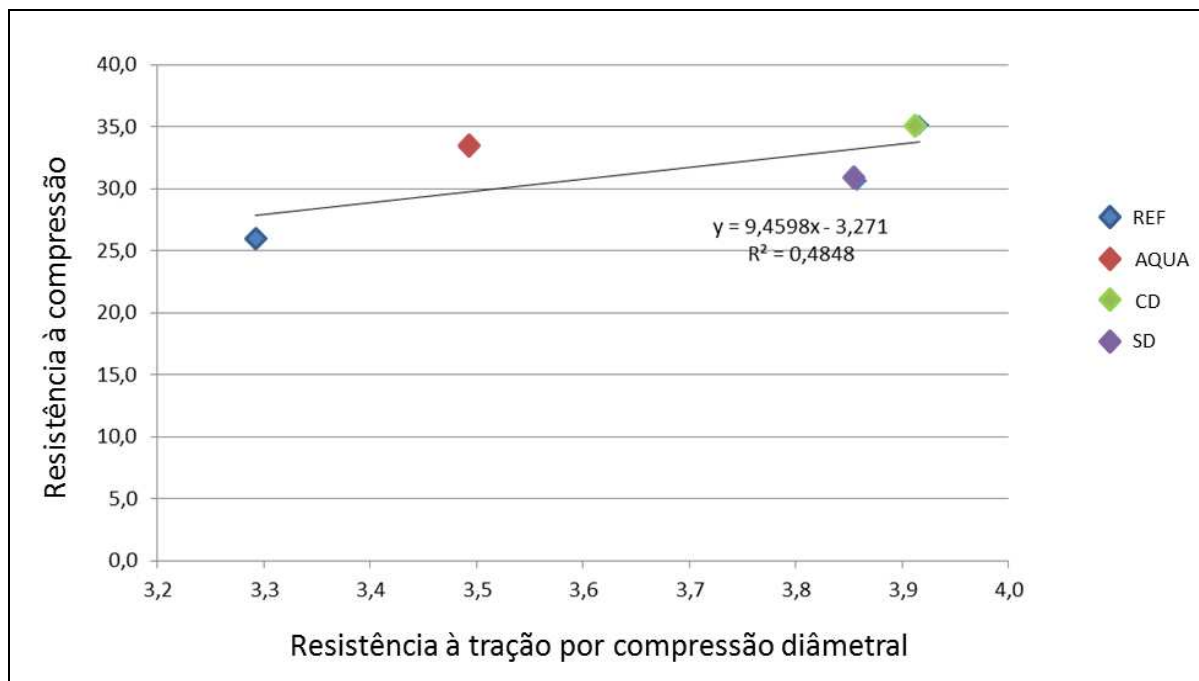


Figura 62: Correlação entre a resistência a compressão e tração por compressão diametral

## 6.5 Permeabilidade à água

As Figura 63, Figura 64, Figura 65 e Figura 66 expressam as leituras referentes a percolação de água por hora nos corpos de prova. A vazão “Q” (cm<sup>3</sup>/hora) utilizada nos cálculos do coeficiente de permeabilidade (K) foi determinada por meio da divisão do volume de água pelo tempo decorrido entre as leituras.

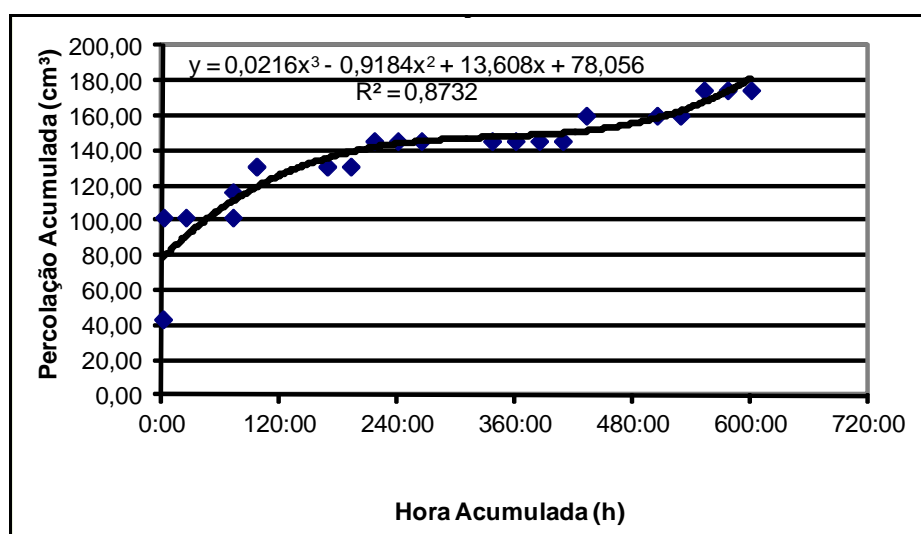


Figura 63: Percolação de água - Traço REF.

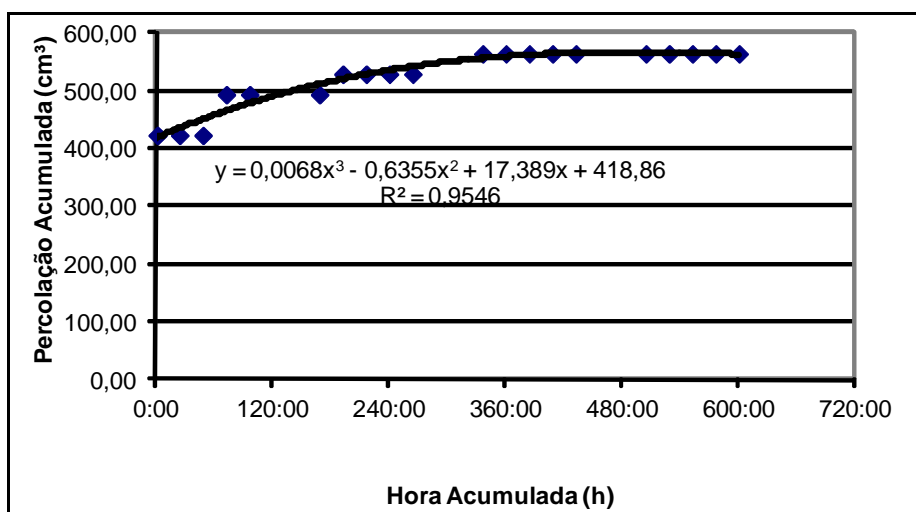


Figura 64: Percolação de água – Traço SD.

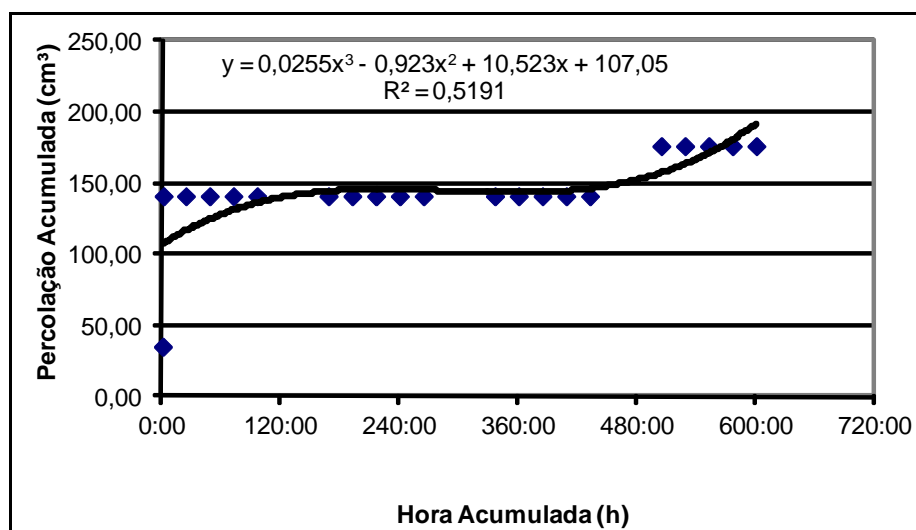


Figura 65: Percolação de água – Traço CD.

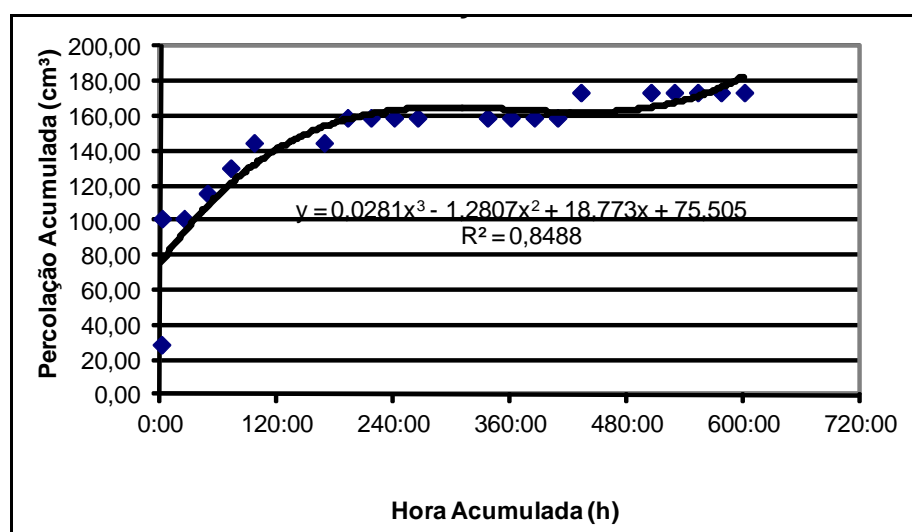


Figura 66: Percolação de água – Traço AQUA.

De acordo com os resultados de  $k$  (coeficientes de permeabilidade) obtidos, o traço com a melhor eficiência quanto à permeabilidade a água foi o traço AQUA seguido pelo traço CD, REF e SD. Estes resultados demonstraram que a eficiência na dispersão dos NTCs influenciou na permeabilidade do concreto. O traço AQUA reduziu em cerca de 99,9% a permeabilidade quando comparado com o traço de referência. Já o traço CD ocasionou uma redução na permeabilidade de 5%. Os resultados dos coeficientes de permeabilidade ( $K$ ) podem ser observados na Figura 67.

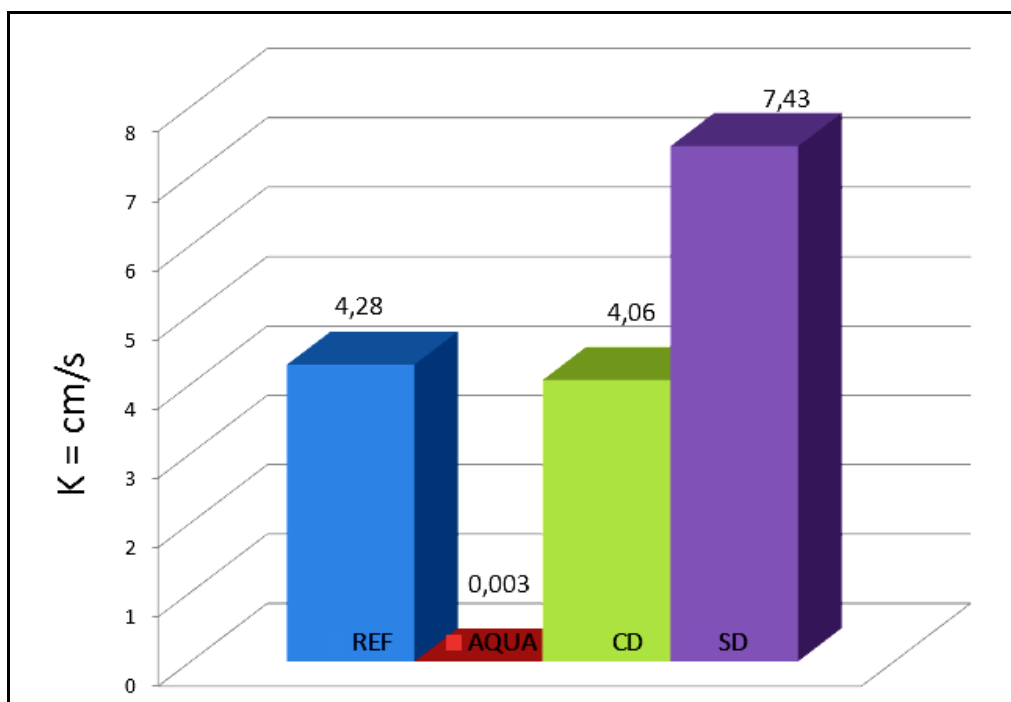


Figura 67: Coeficiente de permeabilidade por amostras ( $K \times 10^{-11}$ ).

## 6.6 Migração de cloretos pelo método ASTM C 1202/2005

Na Figura 68 é possível visualizar os gráficos de corrente passante, ao longo do tempo, em minutos. O resultado do ensaio é a integral que representa a área entre a curva e o eixo x. Este valor de carga passante é diretamente proporcional à susceptibilidade à penetração dos íons cloretos no concreto ensaiado. É possível observar que em todas as amostras com os NTCs houve a tendência de aumento de carga passante total.

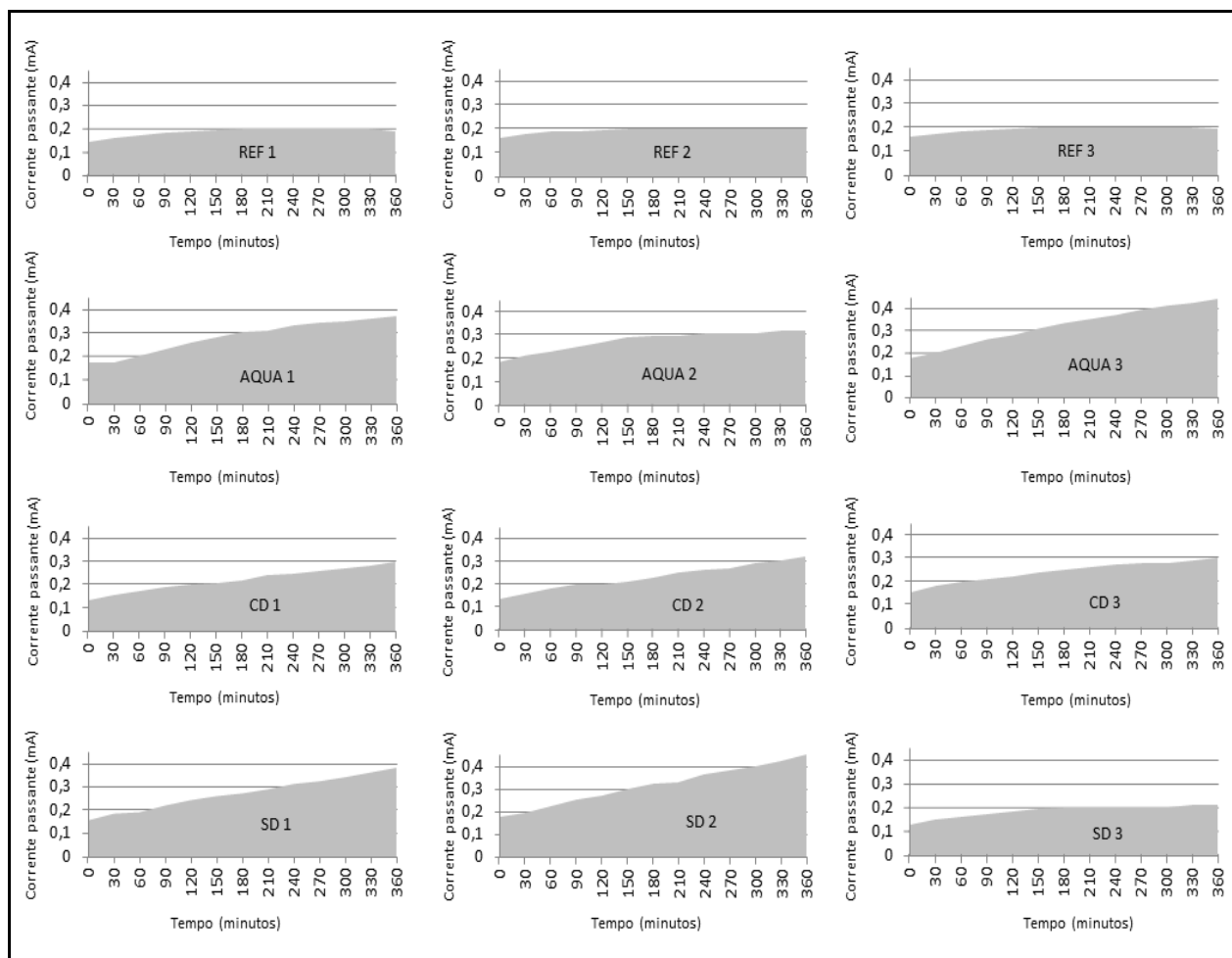


Figura 68: Curva ilustrativa da variação da corrente ao longo do tempo.

Na Figura 69 observa-se que todas as amostras tiveram consideráveis valores de carga passante, e para maior confiabilidade dos resultados, foi aplicada a ferramenta ANOVA cujos valores de F podem ser visualizados na Tabela 28.

Tabela 28: Aplicação da ANOVA para ensaio de migração de cloretos conforme ASTM C 1202/2005.

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Coluna 1	2	7544,27	3772,13	127,68		
Coluna 2	2	10968,37	5484,19	4002,61		
Coluna 3	2	8827,62	4413,81	13772,19		
Coluna 4	2	11364,14	5682,07	328207,71		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4892036	3	1630678,7	18,85	0,01	6,59
Dentro dos grupos	346110,2	4	86527,546			
Total	5238146	7				

Os resultados evidenciam que o traço AQUA apresenta o pior desempenho entre as misturas. Provavelmente isto ocorreu devido a característica dos NTCs possuírem condutividade elétrica elevada, demonstrando com isso que o ensaio utilizando corrente elétrica pode não ser o mais indicado para a análise de migração de cloretos.

Outros autores já criticaram o método descrito na ASTM C 1202/2005, ao analisarem a carga passante em amostras de concretos contendo adições minerais. Missau (2004), cita em seu trabalho a possibilidade do ensaio de migração por carga passante refletir apenas a resistividade do concreto ao invés da resistência a penetração de cloretos, principalmente quando este contiver adições minerais. Isto por que para o autor a carga passante, pode estar relacionada à condutividade do fluido presente na matriz endurecida. Se isso for verdadeiro, é provável que a alteração na resistividade do concreto provocada pela a adição dos NTCs seja o principal fator de influência neste ensaio.

A Figura 68 mostra a média dos valores de carga passante. Ao analisar os resultados, percebe-se que a eficiência da dispersão interferiu na quantidade de carga passante.

Comparando os resultados com os limites preconizados pela ASTM C 1202/2005, que podem ser visualizados na Tabela 29, nota-se que para todas as amostras estudadas com os NTCs os valores expressam alta possibilidade de penetração de cloretos (valores acima de 4.000 Coulombs). O único valor abaixo de 4.000 Coulombs foi a amostra de referência, que no entanto ainda representa um risco moderado de penetrabilidade de cloretos de acordo com a Tabela 29.

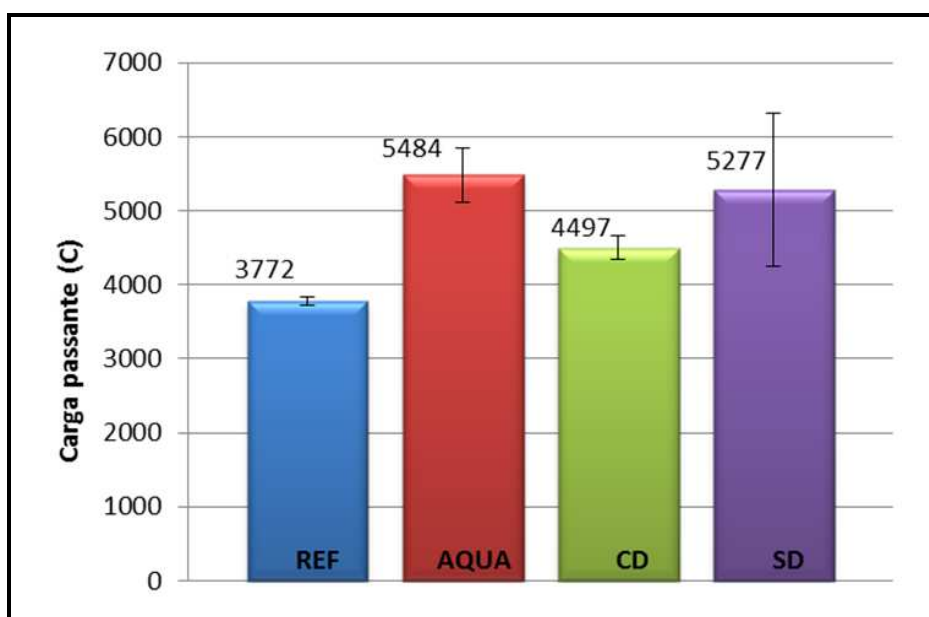


Figura 69: Valor de carga passante em Coulombs.

Tabela 29: (ASTM C 1202/2005) – Penetração baseada na carga passante.

Penetração de íon cloreto baseado na carga passante	
Carga Passante (Coulombs)	Penetrabilidade de íons cloretos
> 4.000	Alta
2.000 – 4.000	Moderado
1.000 – 2.000	Baixa
100 – 1.000	Muito baixa
< 100	Negligenciada

Não obstante, ao aplicar a solução de nitrato sobre as amostras, as leituras indicaram que não houve alteração de tonalidade no Traço AQUA, evidenciando a maior penetrabilidade de cloretos entre as amostras. As leituras de penetração de cloretos podem ser observadas na Figura 70 e seus resultados estão expressos na Figura 71.



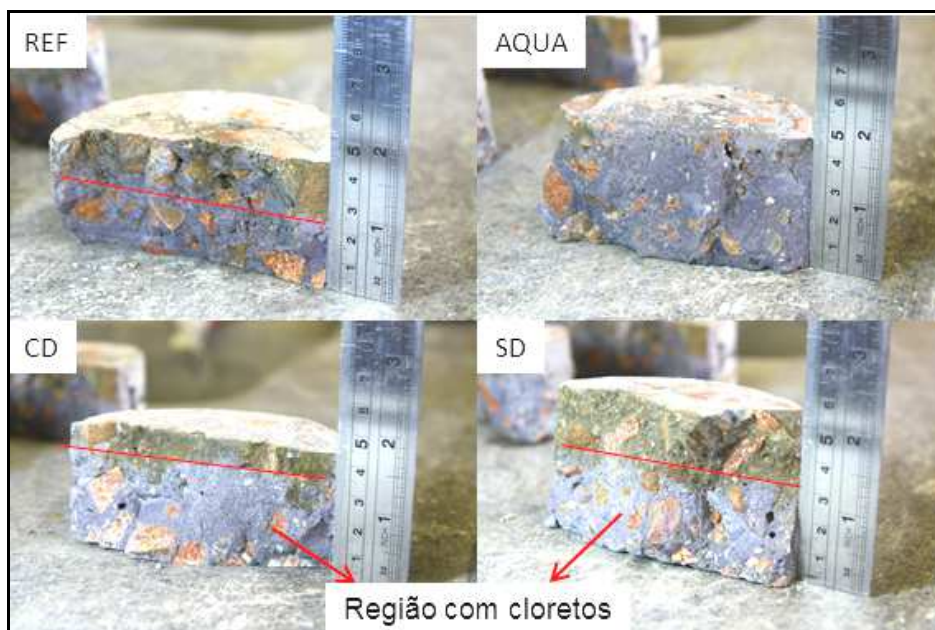


Figura 70: Medida da penetração de cloretos com solução de nitrato de prata.

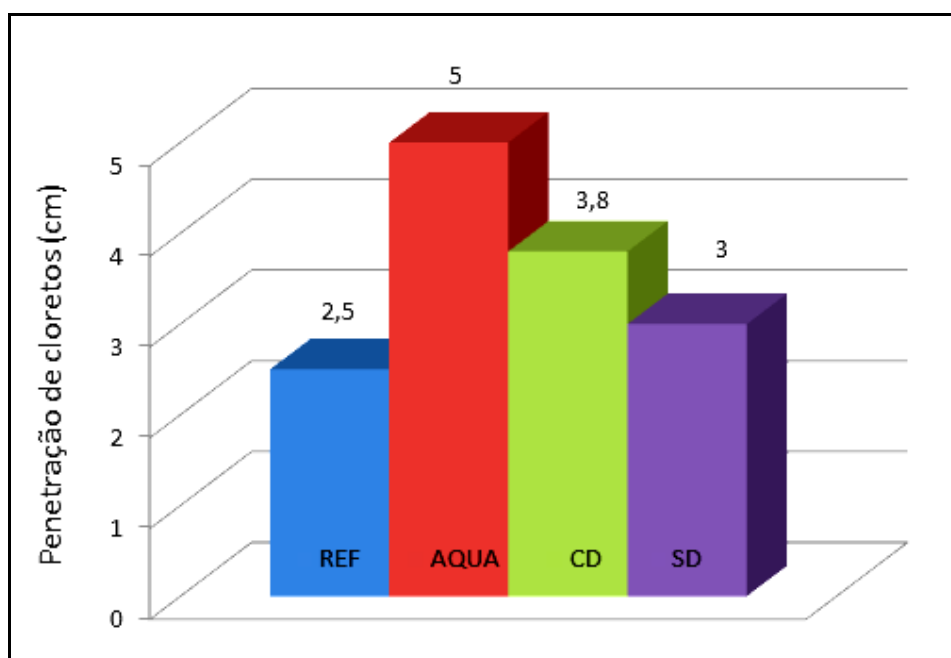


Figura 71: Profundidade de penetração de cloretos (cm).

Os resultados demonstraram que a penetração de cloretos indicou a mesma tendência que o ensaio de carga passante para os Traços REF, AQUA, e CD, com excessão do Traço SD que obteve alto valor de carga passante e baixo valor de penetração. Este fato pode estar relacionado a ineficiência da dispersão dos NTCs.

## 6.7 Absorção de água por capilaridade

Na Tabela 30, observa-se a média de água absorvida pelo tempo de realização do ensaio. Nota-se que em todos os traços com os NTCs houve um aumento da absorção capilar. Isto pode estar relacionado ao aumento de poros capilares no concreto. Conforme pode ser observado na Figura 72, o traço de referência obteve o melhor resultado. Contudo, a presença dos NTCs pode ter causado uma melhor distribuição dos poros, transformando os macro poros em micro poros, já que no ensaio de absorção por imersão os resultados indicaram menor penetração de água nas amostras com NTCs, conforme será mostrado no item 6.8.

Tabela 30: Média de absorção por tempo ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ).

Tempo	REF	AQUA	CD	SD
0	0,00	0,00	0,00	0,00
10 min	0,03	0,04	0,04	0,03
20 min	0,04	0,05	0,05	0,05
30 min	0,04	0,06	0,05	0,05
45 min	0,04	0,06	0,06	0,05
1 h	0,05	0,07	0,06	0,06
1h 30 min	0,05	0,07	0,07	0,06
2 h	0,06	0,08	0,07	0,07
2h 30 min	0,06	0,08	0,08	0,07
3 h	0,06	0,08	0,08	0,07
4 h	0,07	0,09	0,08	0,08
5 h	0,07	0,09	0,09	0,09
6 h	0,08	0,10	0,09	0,09
24 h	0,13	0,15	0,15	0,15
48 h	0,15	0,18	0,17	0,17
72 h	0,17	0,19	0,19	0,19

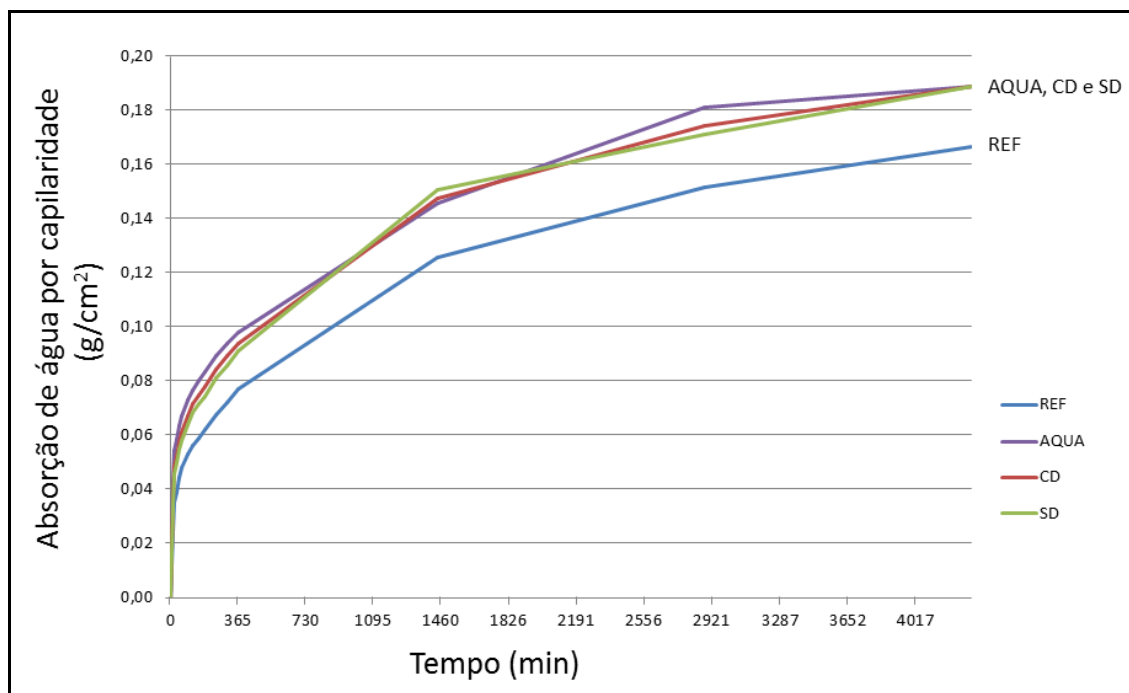


Figura 72: Absorção de água por capilaridade entre as amostras ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ).

## 6.8 Absorção de água por imersão

Conforme comentado anteriormente, o traço sem NTCs apresentou melhor resultado quanto a absorção por capilaridade. Contudo, a Figura 73 mostra que nas amostras com os NTCs, houveram melhorias com relação as propriedades de absorção por imersão. Isto pode estar relacionado ao aumento do número de poros capilares e/ou a uma melhor distribuição dos poros, traduzindo em redução da macroporosidade e aumento da micro porosidade. No entanto, para esta comprovação faz-se necessário outros ensaios que não foram abordados nesta pesquisa, como o ensaio de porosimetria de mercúrio que é capaz de quantificar melhor o tamanho dos poros. A Tabela 31 mostra a média entre dois corpos de prova, da quantidade de água absorvida em g.

Tabela 31: Média da quantidade de água absorvida (g).

Tempo (h)	REF	AQUA	CD	SD
0	0	0	0	0
4	2,87	1,81	1,65	1,92
8	3,67	2,50	2,31	2,65
24	4,82	4,01	3,65	4,13
48	5,04	4,26	3,86	4,36
72	5,10	4,34	3,92	4,44

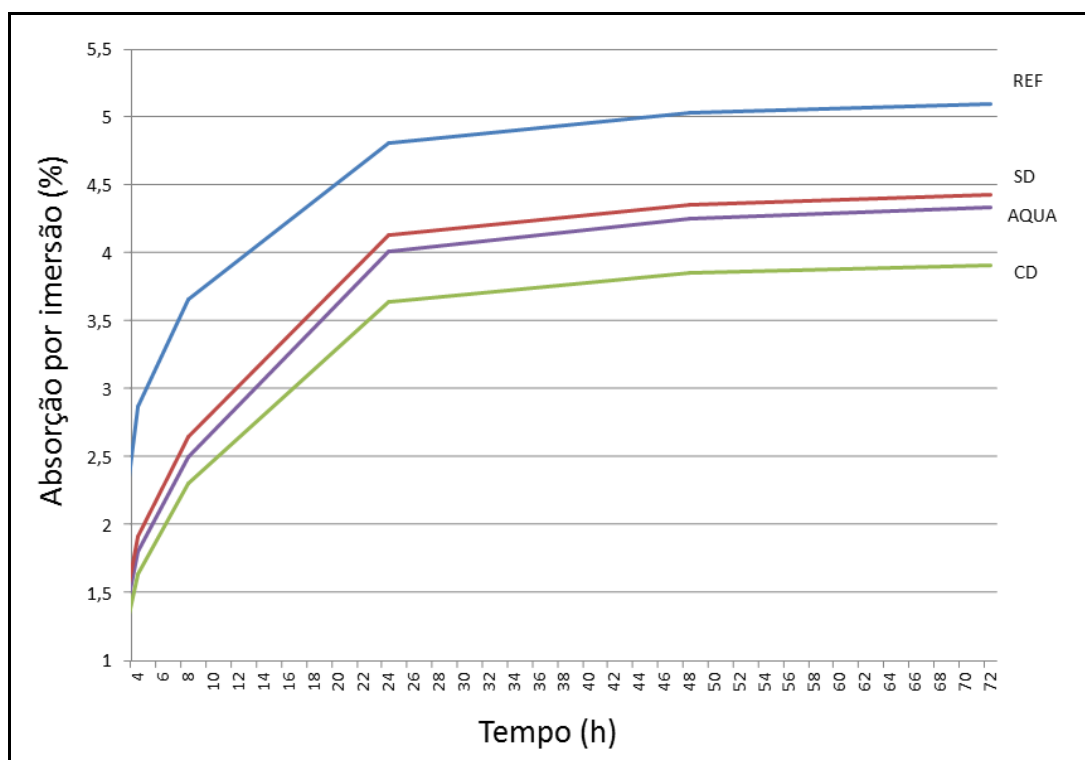


Figura 73: Absorção por imersão (%) por tempo (h).

## 6.9 Absorção de água pelo método da pipeta

A absorção pelo método da pipeta foi realizada como tentativa de agregar mais conhecimento acerca da absorção de água dos concretos produzidos com adição de NTCs. Seus resultados podem ser observados na Figura 74. Nota-se que o traço de referência REF e o traço SD, obtiveram os piores resultados demonstrando que, com o emprego deste método, houve uma redução na absorção relacionada aos traços com os NTCs.

Atenta-se, no entanto, para o fato da presença da brita no concreto ter influência na absorção, o que produz alta variação entre os resultados. Porém, o ensaio também evidenciou a importância da dispersão na variação dos resultados e demonstraram alteração nos concretos com adição dos NTCs.

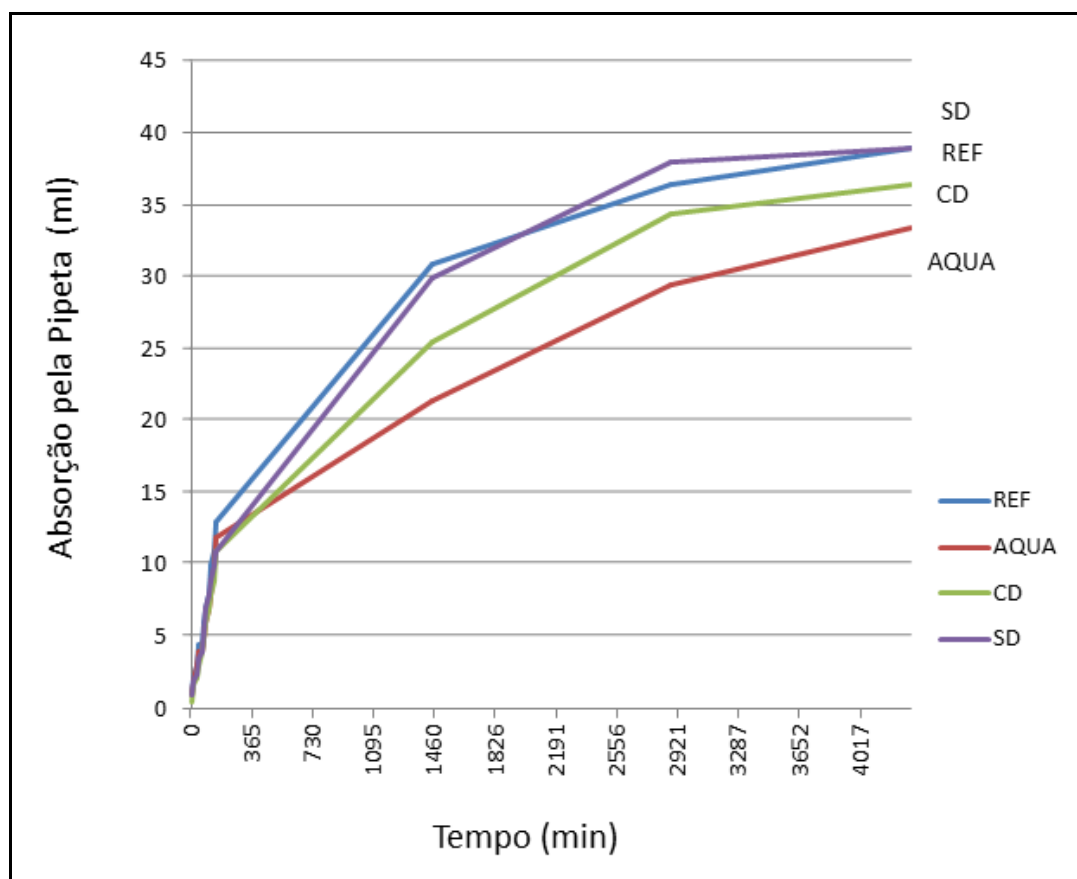


Figura 74: Absorção pelo método da pipeta.

## 6.10 Estudo de correlação entre ensaio de resistência à compressão com ensaios de absorção

Neste tópico foram discutidas os inter-relacionamentos existentes entre os resultados dos ensaios de absorção e resistência à compressão. Para isso inicialmente foi avaliado a correlação existente entre as propriedades de absorção por capilaridade, por imersão e pelo método da pipeta.

Na Figura 75, observa-se que os resultados de absorção por capilaridade são inversamente proporcionais aos de absorção por imersão. Acredita-se que este fato possa estar relacionado com o maior refinamento dos poros do concreto com NTCs.

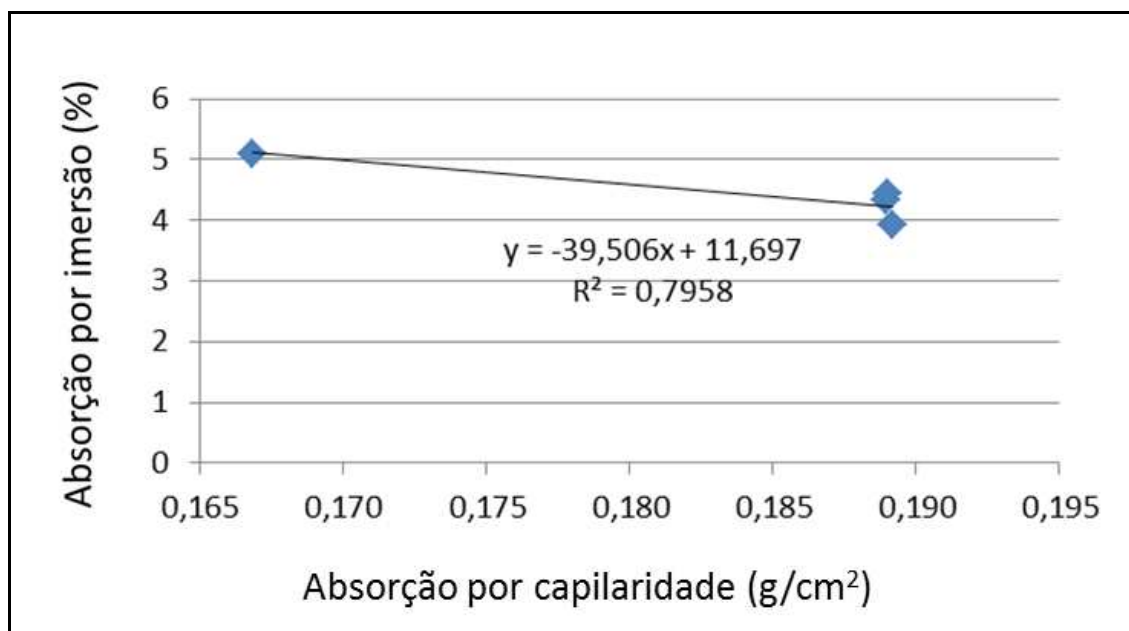


Figura 75: Correlação entre absorção por capilaridade e por imersão.

As correlações entre os resultados de resistência à compressão e absorção por capilaridade, por imersão e pelo método da pipeta podem ser observadas na Figura 76, Figura 77 e Figura 78, respectivamente.

Com relação a absorção por capilaridade e resistência à compressão os resultados mostraram que o aumento da capilaridade não foi motivo para redução da resistência a compressão quando adicionados os NTCs.

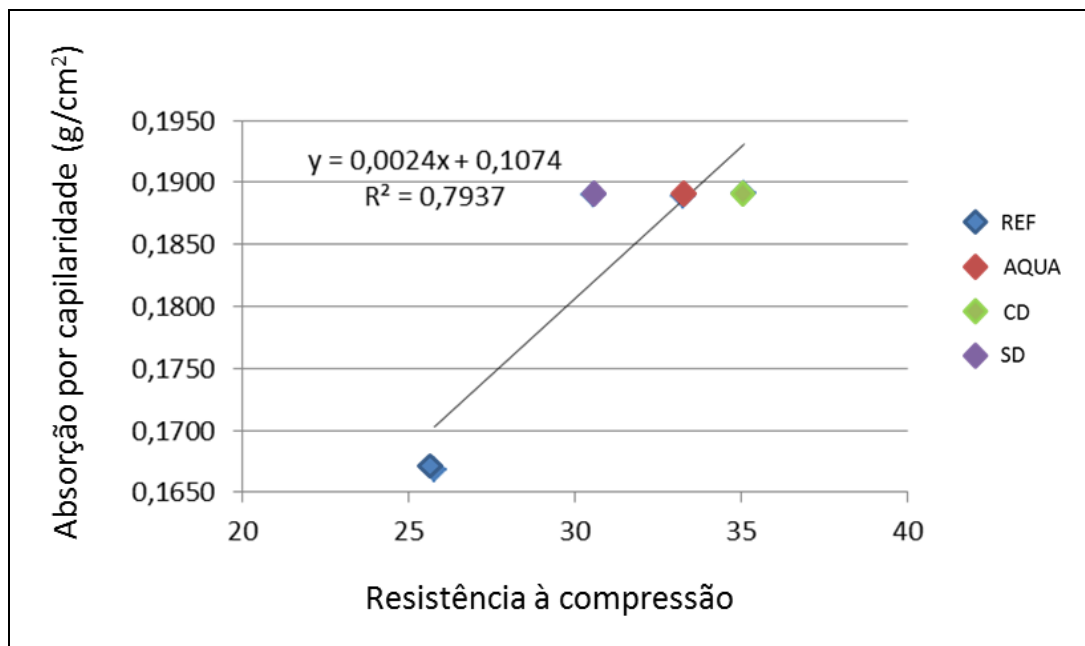


Figura 76: Correlação entre absorção por capilaridade e resistência à compressão.

Já ao analisar a correlação entre os resultados do ensaio de absorção por imersão e resistência à compressão, notou-se que as duas propriedades são inversamente proporcionais. Conforme pode ser visualizado na Figura 77 a resistência à compressão aumenta à medida que a absorção por imersão diminui. Isso deve estar relacionado ao fato do ensaio de absorção por imersão incluir os macroporos e os microporos ao mesmo tempo.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), os macroporos afetam a resistência mecânica do concreto. Já no caso da absorção por sucção capilar, esta se relaciona mais com poros menores e o resultado da Figura 76 ajuda a corroborar a teoria de que o NTC está provocando um refinamento dos poros, reduzindo o volume de macroporos, o que causa a elevação da resistência à compressão.

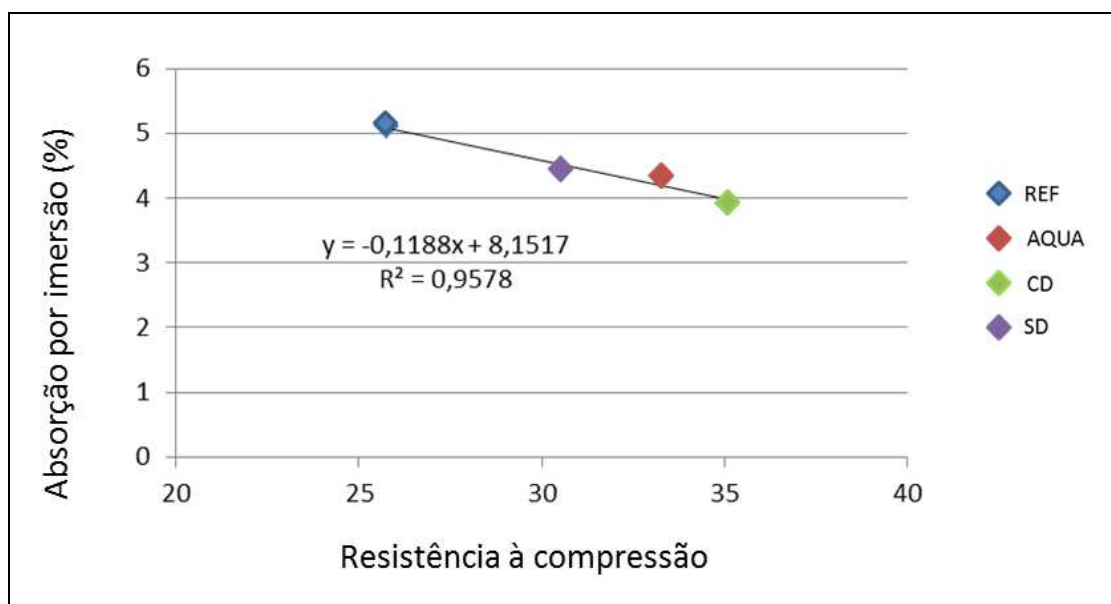


Figura 77: Correlação entre absorção por imersão e resistência à compressão.

Também foi observado, apesar do baixo valor de  $R^2$  (0,44), que as propriedades de absorção pelo método da pipeta e resistência à compressão são inversamente proporcionais. Da mesma forma que a correlação anterior, a resistência à compressão aumenta à medida que a absorção pelo método da pipeta diminui. O resultado pode ser observado na Figura 78.

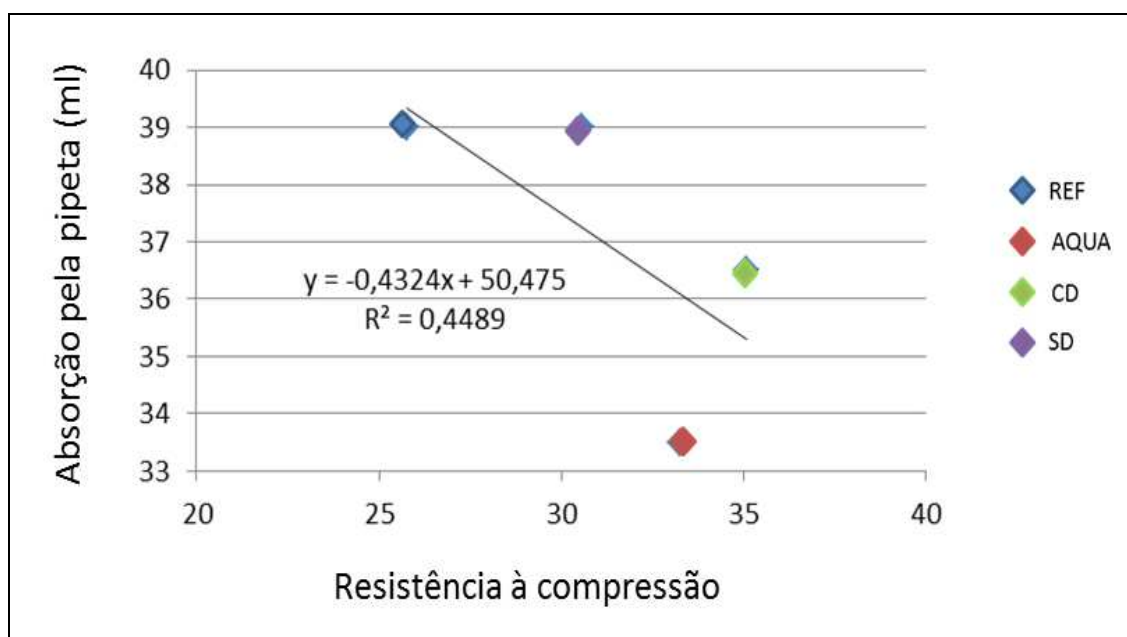


Figura 78: Correlação entre absorção pela pipeta e resistência a compressão.



## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca por melhorias no concreto é um tema que vem sendo amplamente estudado devido à representatividade que o material possui para a construção civil. Assim, ampliar o conhecimento a cerca da adição de materiais auxiliares no concreto é de suma importância para a evolução da tecnologia deste insumo considerado o mais utilizado na construção civil. A pesquisa proposta neste documento é uma colaboração neste sentido e pretende fomentar que mais pesquisas sejam elaboradas com estes materiais. Já que, o resultado do trabalho apresentado limita-se aos materiais e técnicas utilizados. Os nanotubos de carbono têm sido apontados como um produto promissor em diversas áreas do conhecimento e os estudos de seus benefícios, quando adicionados ao concreto de cimento Portland, estão apenas no início.

### 7.1 Transferência de conhecimento ao meio técnico

A Tabela 32 mostra o resultado da atividade deste autor no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Tratam-se de artigos técnicos produzidos durante o curso de mestrado no período de 2010 à 2012.

**Tabela 32: Artigos produzidos durante o curso de mestrado do PPGECC – UFPR.**

<b>Autores</b>	<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Local , revista ou evento da submissão da publicação</b>
Marcelo Henrique Farias de Medeiros; Carlos Gustavo N. Marcondes	Surface treatment systems for concrete in marine environment: Effect of concrete cover thickness	2010	Journal of Construction Engineering and Management (ASCE)
Marcelo Henrique Farias de Medeiros; Carlos Gustavo N. Marcondes	Surface treatment systems for concrete in marine environment: Effect of concrete cover thickness	2010	Revista Ingenieria de Construcción
Carlos Gustavo Nastari Marcondes; Andressa Gobbi; Francielle Cristine da Rocha; Marcelo H. F. Medeiros	Aplicação de análise hierárquica para a escolha de argamassas de reparo para estruturas de concreto armado	2011	Cinpar 2011 – 7º Congresso internacional sobre patologia e reabilitação de estruturas
Francielle C. da Rocha; Mauro Lacerda Santos Filho; Alessandra Alessandra. V. França; Carlos Gustavo N. Marcondes; Maria Ancila Passuelo de Toledo	Aplicação da metodologia de avaliação em pontes: Método geral	2011	Cinpar 2011 – 7º Congresso internacional sobre patologia e reabilitação de estruturas
Eduardo Pereira, Carlos Gustavo.Nastari Marcondes, Marcelo H.F. de Medeiros	Correlação entre o “pull off test” e os ensaios de compressão simples e compressão diametral para a determinação da resistência do concreto em obras	2011	Conpat - XI Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción
Carlos Gustavo N. Marcondes, Ana Paula Borowsky de Borba, Marcelo H. F. de Medeiros	Nanotubos de Carbono (ntc) na Tecnologia do Concreto: uma revolução possível	2011	Revista Concreto e construções, Nº 62 – Ibracon
Eduardo Pereira; Carlos Gustavo Marcondes Nastari; Marcelo Henrique Farias de Medeiros	Ensaio “Pull off” como ferramenta para avaliação da resistência do concreto em campo	2011	Congresso Brasileiro do Concreto
Marcelo H. F. de Medeiros; Carlos Gustavo N. Marcondes; Andressa Gobbi; Paulo Helene	Ensaio de migração de íons cloretos segundo a ASTM C 1202 - Limitações e cuidados na interpretação	2011	Congresso Brasileiro do Concreto
Alessandra A.v. França, Carlos Gustavo Nastari Marcondes, Francielle C da Rocha, Marcelo H.F. Medeiros, Paulo Helene	Patologia das Construções: Uma especialidade na engenharia civil	2011	Revista Techne 174
Marcelo Henrique Farias de Medeiros, Andressa Gobbi, Janine Groenwold, Carlos Gustavo Marcondes y Paulo Helene	Hormigón armado de alta resistencia con metacaolín y humo de sílice en ambiente marino: un trabajo experimental	2012	Hormigón Y Acero

## 7.2 Conclusões

Um resumo de algumas considerações observadas neste trabalho pode ser averiguado na Tabela 33.

Tabela 33: Visão geral dos resultados

Ensaio Realizado	Desempenhos dos Traços com NTCs em relação ao Traço REF		Relação entre melhor e pior desempenho
	Melhor Desempenho (Traço)	Pior Desempenho (Traço)	
Abatimento (cm)	REF	AQUA	15 cm
Resistência a compressão (MPa)	CD	REF	36%
Tração por compressão diametral (MPa)	CD	REF	19%
Permeabilidade (K)	AQUA	REF	100%
Absorção por capilaridade (g/cm <sup>2</sup> )	REF	TODOS	11%
Absorção por imersão (%)	CD	REF	23%
Absorção pelo método da Pipeta (ml)	AQUA	REF	14%
Profundidade de penetração de cloretos (cm)	REF	AQUA	50%
Migração de cloreto ASTM ( C )	REF	AQUA	34%

Foi evidenciado na pesquisa a importância que a dispersão possui na redução do desvio padrão das amostras estudadas. O desvio padrão existente nas amostras com o Traço SD foram maiores em todos os ensaios. Em alguns casos as amostras CD apresentaram melhor desempenho que as demais indicando que o aditivo utilizado ajudou a melhorar a dispersão dos NTCs. Foi constatado na pesquisa o ganho de resistência à compressão e à tração por compressão diametral que os NTCs proporcionam, que foram de 36% e 19%, respectivamente.

Contudo, o ensaio de migração de cloretos demonstrou que os NTCs possuem propriedades eletro condutivas. Este fato deve ser melhor estudado

para avaliar a resistividade do concreto e sua relação com a velocidade de ocorrência da corrosão das armaduras.

A trabalhabilidade é uma das propriedades que também merece atenção. Nos traços com NTCs observou-se por meio do ensaio de abatimento por tronco de cone, que os NTCs influenciam na reologia do concreto e fazem com que o abatimento seja menor. Este fato indica que os NTCs devem ser utilizados com aditivos plastificantes ou super plastificantes para evitar o acréscimo de água no concreto.

A técnica de análise hierárquica se mostrou apropriada para a montagem de um critério de escolha da dispersão a ser adotada.

A adição de nanotubos reduziu a absorção por imersão e elevou a absorção por sucção capilar, provavelmente pelo refinamento dos poros proporcionado por este tipo de adição.

Com relação a permeabilidade à água, notou-se que a eficiência da dispersão, neste caso pautada pelo traço AQUA, influenciou bastante nos resultados, e fez com que o concreto permanecesse com baixíssima permeabilidade.

Considerando o panorama do mercado atual, o preço do concreto com nanotubos fica bastante elevado sugerindo sua inviabilidade econômica. Porém, vale salientar que o futuro dos NTCs pode ser sua produção e aplicação em larga escala, o que proporcionará a redução do seu custo. Caso semelhante ocorreu com a fibra ótica, que inicialmente possuía um custo elevado e atualmente é acessível.

Por fim, verificou-se a necessidade de que mais pesquisas relacionadas ao tema sejam produzidas. Isto se faz necessário para ampliar o campo de utilização dos nanotubos de carbono e prever possíveis comportamentos negativos a cerca de sua utilização em escala comercial.

### 7.3 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar a resistividade do concreto com os NTCs.
- Estudar o potencial e velocidade de corrosão em concretos com NTCs.
- Estudar a adição dos NTCs em outros tipos de cimento em especial os com cinza pozolânica e escória de alto-forno.
- Estudar adição dos NTCs com outros tipos e porcentagens de aditivo e relação água/cimento.
- Avaliar a possibilidade de produção do concreto com NTC's em conjunto com outras adições minerais como nano sílica ou sílica ativa.
- Estudar outras formas de funcionalização para adição dos NTCs ao concreto.
- Avaliar o tempo de início e fim de pega da pasta de cimento com NTCs.
- Estudar a reologia da argamassa e concretos com NTCs.
- Realizar estudos com diferentes porcentagens de adição de NTCs.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho**, Tradução de: SERRA, G. São Paulo: Editora Pini, 2000.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Tradução de: CARMONA, A.; HELENE, P. São Paulo: Editora Pini, 1992.

ANDRADE, C.; WHITING, D. A comparison of chloride ion diffusion coefficients derived from concentration gradients and non-steady-state accelerated ionic migration. **Materials and structures**. v. 29, n 192, p. 476-484, 1996.

ANDREWS, R. *et al.* Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. **Chem. Phys. Lett.**, v.303, n.5-6, p. 467-474, 1999.

ARANHA, P. **Contribuição ao Estudo das Manifestações Patológicas em Estruturas de Concreto Armado na Região Amazonica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C494 / C494M**: Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete, in. Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1017/C1017M**: Standard Specification for Chemical Admixtures for Use in Producing Flowing Concrete, in. Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1202**: Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, in. Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1765**: Standard Practice for Applying Analytical Hierarchy Process (AHP) to Multiattribute Decision Analysis of Investments Related to Buildings and Building Systems, in. Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10786**: Concreto endurecido - Determinação do coeficiente de permeabilidade à água - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655**: Concreto – Preparo, controle e recebimento – Requisitos. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14931**: Execução de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova - Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7218**: Agregados — Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7480**: Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado - Especificação. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9777**: Agregados - Determinação da absorção de água em agregados miúdos - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção de água por imersão – Índice e vazios e massa específica – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção da água por capilaridade - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 45:** Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248:** Agregados - Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 46:** Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75  $\mu$ m, por lavagem – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 49:** Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 52:** Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67:** Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1998.

BAKKER, R. F. M. Initiation period. In: SCHIESSL, P. (Ed.) **Corrosion of steel in concrete**. p. 22-55. New York: Rilem Chapman and Hall, 1988.

BALAGURU P; CHONG K. Nanotechnology and Concrete: Research Opportunities, ACI - Materials Journal, Special Publication, v. 254, p.15-28, 2008.

BALAGURU, P.; CHONG, K. Nanotechnology and concrete: research opportunities. In: SOBOLEV, K.; SHAH, S. P. (Ed.). **Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives**. p. 15-28. Denver: American Concrete Institute, 2008.

BATISTON, E. R. *et al.* Funcionalização e efeito da incorporação de nano tubos de carbono na cinética de hidratação em matrizes cimentícias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 52., 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: IBRACON, out. 2010.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5. ed. v. 1, p. 435. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

BERTHOLDO, R. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.



BIROPO, B. **Lei de Moore: até quando? – VIII Final: nanotubos de carbono.** Disponível em:

<<http://www.forumpcs.com.br/comunidade/viewtopic.php?f=69&t=108996#p999747>>. Acesso em: 18/06/2010.

BORGES, H. K. **Utilização de esponja de lã de aço comercial como catalisador para a síntese de nano tubos de carbono.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciência Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química. Curitiba, 2007.

CALÇADA, L. M. L. **Estudo da Eficácia do ensaio de Migração em Condições de Fluxo Não Estacionário na Previsão da Penetração de Cloretos em Concreto.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina. p. 214. Florianópolis, 2004.

CAPAZ, R. B; CHACHAM, H. **Nano tubos e a nova era do carbono.** *Ciência Hoje*, vol. 33, n. 198, out. 2003. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/redenano>>. Acesso em: 20/04/2010.

CARASEK, H. **Aderência de argamassas á base de cimento Portland a substratos porosos – avaliação dos fatores intervenientes e contribuição ao estudo do mecanismo da ligação.** Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas.** p. 237. São Paulo: Pini, 1997.

CHAIPANICH, A. *et al.* Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 1063–1067, 2010.

CHIANG, I. W. *et al.* Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gasphase decomposition of CO (HiPCO Process). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8297-8301, 2001.

COSTA, H. G. **Introdução ao método de análise hierárquica:** análise multicritério no auxílio à decisão. p. 104. Niterói: Biblioteca da Escola de Engenharia e Instituto de Computação da Universidade Federal Fluminense – UFF, 2002.

COUTO, G. G. **Nano partículas de níquel:** síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nano tubos de carbono. f. 127. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CUNHA, A. C. Q.; HELENE, P. R. L. **Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2001.

DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. v. 1. cap. 14, p. 403-436. São Paulo: IBRACON, 2007.

DAL MOLIN, D. **Fissuras em Estruturas de Concreto Armado**: Análise das Manifestações Típicas e Levantamento de Casos ocorridos no Estado do Rio Grande do Sul. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988.

DUMITRICA, T. Nano tubos de carbono são fortes, mas não inquebráveis. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br>>. Acesso em: 20/04/2010.

FELDMAN, R. F.; BEAUDOIN, J. J. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p.297-308, 1991.

FERREIRA, O. P. **Nano tubos de Carbono**: Preparação e Caracterização. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

FIGUEIREDO, E. P. **Avaliação do desempenho de revestimento para proteção da armadura contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas** - contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

FORTES, L. R.; ANDRADE, J. C. **Corrosão na armadura do concreto armado**: influencia dos agentes cloretos e da carbonatação. Disponível em: <[http://dc125.4shared.com/download/nXIGJJG3/CORROSO\\_NA\\_ARMADURA\\_DO\\_CONCRET.doc](http://dc125.4shared.com/download/nXIGJJG3/CORROSO_NA_ARMADURA_DO_CONCRET.doc)>. Acesso em: 18/08/2010.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. p. 345. Rio de Janeiro: LTC., 1996.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1993.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: Ed. Pini, 1986.

HERBST, M. H; MACÊDO, M. I. F; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HU, Y. *et al.* Carbon nanostructures for advanced composites. **Reports on Progress in Physics**, n. 69, p. 1847-1895, 2006.

IBARRA, S. de *et al.* Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. **Physica Status Solidi**, p. 1076–1081, 2006.

ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. v. 1, cap. 10, p. 295-322. São Paulo: IBRACON, 2005.

ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. v. 1 e 2. São Paulo: IBRACON, 2007.

JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Appl. Phys. A**, v. 67, p.1-9, 1998.

KIHARA, Yushiro; CENTURIONE, Sérgio Luiz. O cimento Portland. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 10, p. 295-322.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; ZOI S. M.; SURENDRA, P. S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1052-1059, 2010.

KOSHIO, A. *et al.* Uma maneira simples de reagir quimicamente Nanotubos de carbono de parede simples com materiais organicos usando a ultrasonificação. **Nano Letters**, v. 1, n. 7, p. 361-363, 2001.

LADEIRA, L. O. *et al.* **Process for the Continuous, Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes on Cement Clinker, and Nanostructured Products**. WO/2009/132407 - PCT/BR2009/000119, 30/04/2009.

LI, G. Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

LI, H.; XIAO, H. G.; OU, J. P. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 6, p. 435-438, 2004.

LI, H.; XIAO, H. G.; OU, J. P. Microstructure of cement mortar with nano-particles. **Science Direct Composites**, [Local], p. 185-189, 2004.

LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão: avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocada por cloretos**. p.174. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 1996.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. Carbon nanotube / cement composites – early results and potential applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONSTRUCTION MATERIALS: PERFORMANCE, INNOVATIONS AND STRUCTURAL IMPLICATIONS, 3., 2005, Vancouver. **Anais...** Vancouver: ConMAT, 2005. Disponível em: <<http://www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs>>. Acesso em: 19/03/2011.

MANGAT, P. S.; MOLLOY, B. T. Prediction of long term chloride concentration in concrete. **Materials and Structures**, v. 27, n 170, p. 338-346, 1994.

MEDEIROS M.H.F.; HELENE P. R. L. Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption. **Construction and Building Materials**, v. 23, n.3, p. 1476-1484, mar. 2008.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos**, Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2008.

MEDEIROS, M. H. F., HOPPE FILHO, J.; HELENE P. R. L. Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions. **Marine Structures**, v. 22, n. 2, p. 128-141, 2009.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEIRA, G. R., PADARATZ, I. J.; BORBA JR., J. C. Carbonatação natural de concretos: resultados de cerca de quatro anos de monitoramento. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA NO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 11., 2006, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ENTAC, 2006.

MELO, V. S. *et al.* Desempenho de argamassas de cimento Portland contendo nanotubos de carbono e aditivo de melamina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 52., 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: IBRACON, 2010.

MELO, V. S.; CALIXTO, J. M. F.; LADEIRA, L. O.; SILVA, A. P. Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes, *ACI - Materials Journal*, v.108, n.3, p. 327-332, 2011.

METAXA Z.S.; KONSTA-GDOUTOS M.S.; SHAH, S.P. Carbon Nanotubes Reinforced Concrete, *ACI - Materials Journal*, Special Publication, v.267, p. 11-20, 2009.

MISSAU, F. **Penetração de cloretos em concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. p. 146. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2004.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Tradução de: GIAMMUSSO, S. E. 2. ed. rev. e atual. São Paulo: Pini, 1997.

NINCE, A. **Levantamento de Dados sobre a Deterioração de Estruturas na Região Centro Oeste Brasília**. Tese (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília. Brasília, 1996.

OLIVIER, J. T. **Contribution à l'étude de l'hydratation de la patê de ciment Portland au voisinage des granulats**. Tese (Doutorado) – Université de Toulouse, Toulouse, 1981.

PACELLI, W. A. **Concreto: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo – ensaios e propriedades**. São Paulo: Pini, 1997.

PAIM A. S.; SANTOS I. M. R.; RAISDORFER J. W.; PEREIRA E.; MEDEIROS M.H.F.; **Durabilidade de piscinas de concreto armado: a influência da natureza do tratamento da água**. **Concreto & Construção**, São Paulo: Pini, v. 66, p 64-68, 2012.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, 2010.

PAULON, V. A. **A microestrutura do concreto convencional**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2002.

PAULON, V. A. A Microestrutura do Concreto Convencional.. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 1, cap. 19, p. 583-604, 2005.

POLDER, R. B.; PEELEN, W. H. A. Characterization of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. **Cemente & Concrete composites**, [v. 24, p. 247-435, oct. 2002.

PORTELLA, K. F.; GARCIA, C.M.; VERGÉS, G.R.; JOUKOSKI, A.; FREIRE, K.R.R.; CORRÊA, A.P. Desempenho físico-químico de metais e estruturas de concreto de redes de distribuição de energia: Estudo de caso na região de Manaus. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 724-734, 2006.

RAMOS, B. G. Z., PASA, T. B. C. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. **Revista. Bras. Farm.**, v. 89, n.2, p. 95-101, 2008.

REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX ET LES CONSTRUCTIONS. **RILEM Test Method II.4**: Water absorption tube test, 2006.

RIBEIRO, F. H. M **Desempenho de inibidores de corrosão como método de prevenção e reparo para estruturas de concreto armado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás. p. 196. Goiânia, 2001.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. **Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa**. Cerâmica, São Paulo, v. 54, n. 332, 2008.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060–2071, 2010.

SANTOS, C. A. **Como medir o risco dos nanomateriais?**. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/como-medir-o-risco-dos-nanomateriais/>>. Acesso em: 11/01/2011.

SANTOS, C. A. Os efeitos dos nanomateriais sobre as células e proteínas ainda não são totalmente conhecidos. **Instituto Ciência Hoje**. 24 julho 2009. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/colunas>>. Acesso em: 11/01/2011.

SATO, N. **Análise da Porosidade e de Propriedades de Transporte de Massa em Concretos**. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 163 p. São Paulo, 1998.

SCHNITZLER, M. C.; ZARBIN, ALDO J. G. **Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos**. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciencias Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

SEATON, A.; DONALDSON, K. Nanoscience, nanotoxicology and the need to think small. **The Lancet**, v.18, p.923-924, 2005.

SHIBATA, H. Y. Sistema gerenciador de informações para a síntese de nanotubos de carbono. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano, p.81. Santa Maria, 2011.

SINEX, S. A. **Carbon Nanotubes: Graphene on a Roll!** Disponível em: <<http://academic.pgcc.edu/~ssinex/nanotubes/>>. Acesso em: 12 maio 2011.

SOARES, E. R. **Nanotecnologia e impactos à saúde humana**. Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho) – Departamento de Engenharia de Produção, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

SOBOLEV K, FERRADA G. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 84, n. 10, p. 7-14, 2005.

SOLIMAN E.M.; KANDIL U.F.; REDA TAHA M.M. A New Latex Modified Mortar Incorporating Carbon Nanotubes: Preliminary Investigations, **ACI - Materials Journal**, Special Publication, v. 278, p. 1-24, 2011.

TAVARES, L. M.; COSTA, E. M.; ANDRADE, J. J. O. Estudo do Processo de Corrosão por Íons Cloreto no Concreto Armado Utilizando Barras de Aço Comum e Barras de Aço Galvanizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: IBRACON, 2006.

TOMBLER, T. W. Coupled electro-mechanical behavior of carbon nanotubes. **Nature**, v.405, p. 769–772, 2000.

TROCONIS O. de Rincon, **Durability of concrete structures**, DURACON, an iberoamerican project. Preliminary results , Centro de Estudios de Corrosio'n, La Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, Building and Environment 41, p. 952–962, 2006.

TROCÓNIS, O. *et al.* **Manual de inspeccion, evaluacion y diagnostico de corrosion en estructuras de hormigón armado**. CYTED – Programa Iberoamericano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento. Rede Temática XV. Durabilidade da armadura – DURAR, 1997.

VIEIRA, G. L. **Estudo do processo de corrosão sob a ação de íons cloreto em concretos obtidos a partir de agregados reciclados de resíduos de construção e demolição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

WANSOM, S.; KIDNER., N.J.; WOO., L.Y.; MASON., T.O. Impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. **Cem. Concr. Compos.**, v. 28, n.6, p. 509–519, 2006.

YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E. Fullerene Nanotubes: C<sub>1.000.000</sub> and Beyond. **Am. Scient.**, v. 85, n.4, p. 324-337, 1997.

YAZDANBAKHSH A.; GRASLEY Z.C.; TYSON B.; ABU AL-RUB R.K. Carbon Nano Filaments in Cementitious Materials: Some Issues on Dispersion and Interfacial Bond, ACI - Materials Journal, Special Publication, v. 267, p. 21-34, 2009.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas..** Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1989.

ZARBIN, A. J. G. Química de nano materiais. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.